

Н. П. ГАЛКИН
В. А. ЗАЙЦЕВ
М. Б. СЕРЕГИН

УЛАВЛИВАНИЕ **И ПЕРЕРАБОТКА** ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ



МОСКВА АТОМИЗДАТ 1975

Галкин Н. П., Зайцев В. А., Серегин М. Б.
Улавливание и переработка фторсодержащих газов. М.,
 Атомиздат, 1975, с. 240.

Книга посвящена вопросам улавливания и переработки различных фторсодержащих газов, выделяющихся при производстве фосфорных удобрений, фторидов урана и алюминия, фторорганических и других соединений.

В книге дан критический анализ важнейших технологических схем и процессов с подробным физико-химическим обоснованием. Особое внимание уделено вопросам улавливания фтора при производстве фосфорных удобрений и его переработке на различные фтористые соединения.

Книга предназначена для работников различных отраслей промышленности, связанных с получением и использованием соединений фтора, а также может быть полезна аспирантам и студентам соответствующих специальностей.

Рисунков 64, таблиц 42, список литературы — 588 названий.

ПРЕДИСЛОВИЕ

При производстве фосфорных удобрений, фтористого водорода, фтора, фторидов урана, алюминия, фторорганических и других фтористых соединений выделяются большие количества различных фторсодержащих газов, загрязняющих окружающую среду и оказывающих губительное действие на растительный и животный мир.

С другой стороны, запасы фтора в используемом в настоящее время плавиковом шпате крайне ограничены и не в состоянии удовлетворить все возрастающую потребность во фтористых соединениях, что наряду с вопросами защиты окружающей среды диктует необходимость тщательного улавливания и переработки всех фторсодержащих отходов.

По вопросу улавливания и переработки различных фторсодержащих соединений имеются довольно многочисленные публикации в виде статей, патентов, обзоров и разделов в монографиях по отдельным вопросам. Однако в систематическом изложении такой материал отсутствует. Цель настоящей книги — в какой-то мере восполнить этот пробел.

Книга написана под руководством и при непосредственном участии доктора технических наук профессора Н. П. Галкина. Гл. 1, 2, 6 и 7 подготовлены доктором технических наук доцентом В. А. Зайцевым, главы 3—5 — кандидатом технических наук старшим научным сотрудником М. Б. Серегиним.

Авторы выражают глубокую благодарность доктору технических наук А. А. Майорову за просмотр рукописи и ценные замечания, а также Е. Ф. Ледневу, В. А. Евсееву, В. И. Родину, Б. С. Ниязбековой, С. Е. Ефимову и В. Г. Амелину за большую помощь в подготовке рукописи к печати.

ВВЕДЕНИЕ

Фтор является одним из самых интересных элементов периодической системы Д. И. Менделеева. Сто лет назад этот экзотический тогда элемент внушал только ужас, оправдывая название, данное ему А. Ампером и Г. Дэви, — «фторос», что означает по-гречески «разрушительный». Однако в настоящее время без фтора и его соединений немисливо существование целых отраслей народного хозяйства, таких, как производство редких и цветных металлов, химическая промышленность. Фторирование как технологический процесс очистки от примесей имеет все основания занять одно из ведущих мест в химической технологии.

Основным промышленным сырьем для производства фтора до последнего времени являлся плавиковый шпат, разведанные мировые запасы которого составляют около 65 млн. т. При современном уровне мировой добычи (около 6 млн. т в 1973 г.) можно ожидать его полной выработки в ближайшее десятилетие. В связи с этим встает вопрос о рациональном использовании имеющихся запасов плавикового шпата и поиске новых источников фтора.

Мировые запасы фтора составляют примерно 10^{15} т; из них более 90% приходится на долю фосфатного сырья. Количество фтора в фосфорсодержащем сырье огромно: так, только в рудах, представляющих в настоящее время практический интерес, содержится 800—1400 млн. т фтора, что эквивалентно 1600—2800 млн. т плавикового шпата. Таким образом, фосфатное сырье является наиболее перспективным источником фтора.

Однако утилизация фтора при производстве фосфорных удобрений налажена крайне неудовлетворительно. При использовании сернокислотного способа получения

фосфорных удобрений извлекается не более 40—50% фтора, содержащегося в сырье. Остальной фтор безвозвратно теряется с удобрением, фосфогипсом, сбросными растворами и отходящими газами. К тому же из уже уловленного фтора только 40—60% выдается в качестве готовой продукции, а остальная часть теряется в основном со сбросными водами.

Одним из основных направлений рационального использования фтора является создание совершенных технологических схем с полным улавливанием и использованием всех фторсодержащих отходов. Этот вопрос приобретает все большее значение в связи с тем, что с каждым годом расширяется область применения и возрастают масштабы производства фтора и его соединений. Так, с 1939 по 1967 гг. мировое производство фтористого водорода и плавиковой кислоты возросло примерно в 25 раз. Особенно быстро расширяется потребление фтора при производстве фторорганических соединений и алюминия.

Одной из наиболее быстро развивающихся отраслей, потребляющих значительные количества фтора, является атомная энергетика. Применение в атомных электростанциях тепловыделяющих элементов на основе обогащенного урана предопределяет необходимость крупномасштабного производства гексафторида урана и последующего разделения изотопов урана. Большие количества фтора используются при получении циркония.

При переработке облученных тепловыделяющих элементов также довольно эффективны процессы с использованием в качестве фторирующих агентов элементарного фтора или галогенфторидов.

С каждым годом возрастает количество выделяющихся в газовую фазу фтористого водорода, четырехфтористого кремния, элементарного фтора, гексафторида урана и других фторсодержащих соединений в газообразном состоянии или в виде аэрозолей и пыли. Необходимость их улавливания диктуется как экономическими соображениями, в частности острым дефицитом фтора и его соединений, так и весьма вредным их воздействием на окружающую живую природу.

На основании многочисленных исследований бесспорно установлено, что даже в микродозах фтор и его соединения оказывают пагубное влияние на организм человека и животных.

В Постановлении Верховного Совета СССР от 20 сентября 1972 г. «О мерах по дальнейшему улучшению охраны природы и рациональному использованию природных ресурсов» отмечается, что охрана природы и рациональное использование сырья являются «...одной из важнейших общегосударственных задач, от решения которых зависит успешное выполнение народнохозяйственных планов, благосостояние нынешних и будущих поколений» и что «...дальнейшая программа развития экономики Советского Союза в целом и отраслей народного хозяйства в отдельности должна осуществляться на основе глубоких комплексных исследований, сопровождающихся научными прогнозами возможных последствий и обязательной системой мероприятий, исключающих вредное воздействие на окружающую природную среду».

Таким образом, улавливание и переработка фторсодержащих отходов и комплексное использование фосфор- и фторсодержащего сырья является важнейшей народнохозяйственной задачей.

ГЛАВА 1

ПРОИЗВОДСТВО ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ — ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ИСТОЧНИК ФТОРА

1. СЫРЬЕВЫЕ РЕСУРСЫ ФТОРА

Земная кора содержит 10^{15} т фтора [40]. Кларк фтора равен 0,027. По распространенности в природе фтор занимает 16-е место. Он содержится в кислых изверженных породах; при магматической дифференциации большая часть его осталась в кислой магме, которая при затвердевании образовала граниты. Этот элемент связан исключительно с силикатной оболочкой Земли и отсутствует в ее металлическом ядре.

Основным сырьем, содержащим фтор, являются плавиковый шпат (флюорит) CaF_2 , который встречается только в рудных жилах и очень редко в пегматитах, апатит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$, топаз $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F, OH})_2$, криолит Na_3AlF_6 , амблигонит $\text{AlPO}_4(\text{Li, Na})\text{F}$, триплит $(\text{Fe, Mn, Ca, Mg})_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot (\text{Te, Mn})\text{F}_2$, пироксор $(\text{Na, Ca})_2 \times (\text{Nb, Ti})_2(\text{O, F})_7$ и др.

Такое разнообразие и сложность фторсодержащих минералов указывает на близость размеров ионов фтора, кислорода и гидроксид-иона: для фтора — 1,33 Å, гидроксид-иона — 1,33 Å и кислорода — 1,32 Å. Эти минералы чаще всего встречаются в пегматитах, где существуют наиболее благоприятные условия для изоморфизма.

Среднее содержание фтора в почвах составляет 0,02%, в водах рек — 0,00002%, в океане — 0,0001%.

Запасы фтора в плавиковом шпате. Основным минералом, из которого получают соединения фтора в настоящее время, является плавиковый шпат. Он обычно содержит примеси кварца SiO_2 , кальцита CaCO_3 , оксидов железа Fe_2O_3 , алюминия Al_2O_3 и другие соединения. В чистом виде плавиковый шпат редко встречается в природе. Примеси окрашивают его в зеленый, желтый, фиолетовый и другие цвета. Наиболее чистый плавико-

вый шпат, называемый флюоритом, представляет собой прозрачные кристаллы, применяемые в оптических приборах.

Плавиково-шпатовые руды подразделяют на химические, металлургические и керамические. В металлургии применяют крупнокусковой плавиковый шпат, содержащий 75—90% CaF_2 , с ограниченным количеством свинца, серы и кварца. В керамической промышленности используют руды, содержащие 89—95% CaF_2 , не более 3% SiO_2 , 1% CaCO_3 и до 0,12% F_2O_3 .

В производстве фтористого водорода и плавиковой кислоты обычно используют обогащенный плавиковый шпат с содержанием CaF_2 не менее 96%. Примесь кремнезема в плавиковом шпате при получении из него фтористого водорода и плавиковой кислоты сернокислотным методом должна быть минимальной.

Кремнезем, реагируя с HF , дает SiF_4 , что резко снижает выход HF и значительно усложняет технологическую схему его очистки. Кроме того, переработка SiF_4 на HF сопряжена с трудностями технологического порядка, и он обычно является отходом, что значительно удорожает производство фтористого водорода.

Содержание в кислотном плавиковом шпате примесей SiO_2 не должно превышать 1,5%, CaCO_3 —2,0%, H_2O —1,0%.

Разведанные мировые запасы плавикового шпата (с содержанием CaF_2 более 35%) составляют около 66 млн. т [10, 28]. Вероятно, это значение является заниженным, однако сведения об этом в литературе отсутствуют.

В настоящее время налажено обогащение руд, в которых содержится не меньше 60% плавикового шпата. Более бедные руды (30—60% CaF_2) обогащаются трудно, а руды с содержанием CaF_2 30% и менее относятся к бедным, которые практически не поддаются обогащению существующими способами.

Обогащение плавикового шпата ведут преимущественно способами флотации и сепарации в тяжелых средах.

В связи с возросшей потребностью в соединениях фтора мировая добыча плавикового шпата постоянно растет: с 50 тыс. т в 1937 г. до 6,2 млн. т в 1975 г. [19, 26, 34]

За последние десять лет мировая добыча плавикового шпата увеличилась более чем в два раза. Рост производства плавикового шпата обусловлен главным образом возросшим потреблением его в химической промышленности [26].

С 1939 по 1967 гг. расход плавикового шпата в связи с ростом производства фтористого водорода и плавиковой кислоты в США увеличился в 25 раз и составил более 50% общего его потребления в стране [54]. За этот же период потребление плавикового шпата в металлургической промышленности возросло в 4 раза. В США на производство 1 т мартеновской стали расходуется 1,8 кг CaF_2 , электростали — 2,9 кг, кислородно-конверторной — 5,6 кг; на производство 1 т алюминия расходуется 56,6 кг CaF_2 .

Основные запасы плавикового шпата сосредоточены на территории КНР, США, ГДР, ФРГ, Франции, Мексики и СССР.

В КНР запасы плавикового шпата оцениваются в 10 млн. т в пересчете на CaF_2 [40].

Таблица 1.1

Добыча плавикового шпата в различных странах, тыс. т [31, 54]

Страна	1961 г.	1962 г.	1963 г.	1964 г.	1965 г.	1966 г.	1967 г.
Мексика	399,0	502,0	480,0	642,0	726,0	715,0	773,0
КНР	199,0	199,0	199,0	199,0	218,0	225,0	250,0
Франция	195,0	140,0	145,0	195,0	250,0	332,0	344,0
США	179,0	187,0	181,0	197,0	219,0	226,0	264,0
ФРГ	157,0	150,0	153,0	150,0	220,0	83,0	86,0
Италия	157,0	160,0	135,0	124,0	148,0	192,0	202,0
Англия	91,0	72,0	77,0	119,0	172,0	152,0	152,0
Канада	—	—	—	—	—	728,0	807,0
Испания	—	—	—	—	222,0	232,0	257,0

Запасы плавикового шпата в США превышают 6 млн. т. Франция располагает богатыми месторождениями плавикового шпата в Центральном массиве с содержанием CaF_2 не менее 60%. Крупные месторождения есть в ГДР, ФРГ, Мексике, Италии.

Данные о производстве плавикового шпата в различных странах приведены в табл. 1.1.

Представленные данные показывают, что при существующем уровне мировой добычи плавикового шпата (около 6,0 млн. т) это сырье не сможет обеспечить растущие потребности промышленности во фтористых соединениях, поэтому возникает настоятельная необходимость в поисках других источников фтора [16].

Запасы фтора в фосфоритах. В разных странах сейчас исследуется возможность использования апатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ в качестве сырья не только для получения фосфорных удобрений способами сернокислотного разложения фосфатов и электротермической возгонки фосфора, но и для получения фтористых соединений.

Содержание фтора в апатите равно 1,3—3,9%, однако масштабы производства фосфорных удобрений огромны. В 1967 г. только в капиталистических странах было произведено 10,4 млн. т P_2O_5 и попутно могло быть получено 700 тыс. т фтора при условии 50%-ного его извлечения.

В 1980 г. мировое производство фосфорных удобрений достигнет 31 млн. т P_2O_5 , одновременно в переработку будет вовлечено 2,4 млн. т фтора.

Апатит — крупнокристаллический продукт главным образом вулканического происхождения — обычно называют фторапатитом; мелкокристаллический материал осадочного происхождения — фосфатной рудой (фосфоритом). Апатит никогда не бывает чисто фтористым: часть фтора всегда изоморфно замещена на хлорид- или гидроксил-ион [21].

Данные о содержании фтора в промышленных фосфорных рудах земного шара впервые были обобщены Джекобом и др. [38] в 1933 г. и уточнены в 1944 г. при помощи нового метода определения фтора в фосфатных рудах [39].

Большинство фосфатов СССР содержит 2—3% фтора, что обеспечивает широчайшую сырьевую базу для получения фтористых соединений [25].

Можно оценить [16] мировые запасы фтора в различных странах, принимая среднее содержание фтора в фосфатах равным 3% (табл. 1.2).

Данные, приведенные в табл. 1.2, близки к результатам, полученным другими авторами [39] (по их оценке, например, США располагают запасами фтора в фосфатном сырье в количестве около 427 млн. т, а мировые

запасы фтора в фосфатном сырье составляют около 789 млн. т).

Из табл. 1.2 видно, что Советский Союз занимает второе место в мире по запасам фтора в апатитах и фосфоритах; эти запасы составляют примерно 30% всех мировых запасов фтора в фосфатном сырье, что в десятки раз превышает запасы фтора в плавиковом шпате.

Таблица 1.2
Мировые запасы фтора в промышленных фосфатах

Страна, территория	Запасы фосфатов, млн. т [6]	Запасы фтора, млн. т
США	13500	405,0
СССР	7563	227,0
Тунис	1500	45
Алжир	1016	30,5
Марокко	1000	30,0
Европа (без СССР)	435	13,1
Острова Ошен и Науру	282	8,45
Мексика	214	6,43
АРЕ	179	5,4
Остров Рождества	50	1,5
Бразилия	43	1,29
Япония	29	0,87
КНР	24	0,72
Индия	10,13	0,31
Остров Макеа	10	0,3
Палестина	4	0,12
Канада	0,181	0,0054
Индокитай	0,055	0,00165
Прочие	3,496	0,11
Всего	25863	776

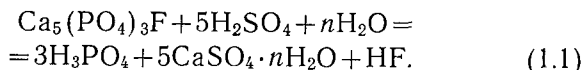
По другим данным [14], общие запасы природных фосфатов промышленного значения в зарубежных странах (без стран социалистического лагеря) оцениваются примерно в 44,1 млн. т; около 95% их приходится на страны Северной Америки. Кроме того, имеются месторождения низкосортных фосфатов, запасы которых составляют около 49 млрд. т. В последнее время разведаны крупнейшие месторождения фосфатных руд в Марокко (33 млрд. т) [56].

Таким образом, потенциальные запасы фтора в фосфатном сырье огромны: только в рудах, представляющих в настоящее время промышленный интерес, они составляют 800—1400 млн. т. Это количество эквивалентно 1600—2800 млн. т плавленого шпата в пересчете на 100%-ный CaF_2 .

В 1950 г. горнорудное бюро США на основании данных президентской комиссии по стратегическим материалам определило, что в 1975 г. основным источником фтора для США должны стать фосфориты. При переработке их на фосфорные удобрения будет извлекаться до 50% фтора, содержащегося в фосфоритах [14].

2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ

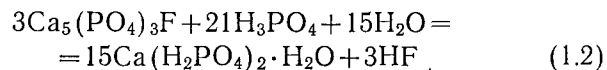
В настоящее время большинство фосфорных удобрений получают серноокислотным методом. Важнейшей операцией получения фосфорных удобрений является разложение апатита (или фосфорита) серной кислотой [18]. Апатит реагирует с серной кислотой с образованием фосфорной кислоты и фосфогипса:



В зависимости от условий проведения этой реакции различают дигидратный метод получения фосфорной кислоты ($n=2$), полугидратный ($n=0,5$) и ангидритный ($n=0$). Промышленная (экстракционная) фосфорная кислота имеет концентрацию (по P_2O_5) 22—30% (дигидратный метод), 33—50% (полугидратный метод), 40—46% (ангидритный метод).

Отфильтрованную кислоту упаривают различными способами до концентрации 42—55% по P_2O_5 и используют для получения различных фосфорных удобрений (нередко процесс упарки исключается).

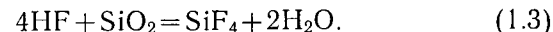
При получении двойного суперфосфата фосфорная кислота реагирует с апатитом с образованием монакальцийфосфата по реакции



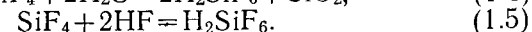
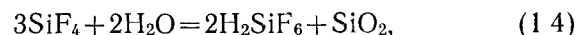
(монакальцийфосфат получил название двойного суперфосфата в отличие от простого суперфосфата, в кото-

ром кроме монакальцийфосфата содержится фосфогипс, так как его получают без промежуточного выделения фосфорной кислоты, а следовательно, и без отделения фосфогипса). При получении аммофоса фосфорная кислота нейтрализуется аммиаком.

Фтористый водород, выделяющийся при производстве простого, двойного суперфосфата и фосфорной кислоты, далее взаимодействует с двуокисью кремния или другими кремнийсодержащими соединениями, присутствующими в сырье, в результате чего образуется четырехфтористый кремний:



В свою очередь четырехфтористый кремний взаимодействует с водой с образованием кремнефтористоводородной кислоты:



При этом часть фтора остается в фосфорной кислоте в основном в виде кремнефтористоводородной кислоты и ее солей, часть его выделяется в газовую фазу, а остальная часть переходит в фосфогипс. Распределение фтора между тремя фазами зависит от многих условий, важнейшими из которых являются состав сырья, технологические параметры процесса и его аппаратное оформление.

Химические реакции, приводящие к выделению фтора в газовую фазу, еще недостаточно изучены, но основными фторсодержащими компонентами в газовой фазе являются четырехфтористый кремний и фтористый водород. В газовой фазе могут присутствовать также аэрозоли, пыль и взвеси, содержащие различные нелетучие фтористые соединения, а также в небольших количествах летучие фторсодержащие соединения типа POF_3 — HPF_6 . Последние в значительной степени загрязняют образующиеся фтористые соли фосфором.

Обзор работ, посвященных механизму выделения фтористых соединений при производстве фосфорных удобрений, сделан Семрау [52].

Выделение фтора при производстве простого суперфосфата. Практикой установлено, что при производстве простого суперфосфата фтор выделяется только в виде SiF_4 , количество которого зависит от качества перерабатываемого сырья и условий проведения процесса. Так,

при переработке фторидских фосфоритов в газовую фазу выделяется 21 % фтора, марокканских — 25 %, теннессию — 35,5 %, апатитового концентрата — до 40 % [28].

Распределение фтора при получении простого суперфосфата из разного сырья (на 1 т исходного сырья) приведено в табл. 1.3.

Таблица 1.3

Распределение фтора при производстве простого суперфосфата

Баланс F	Количество F	
	кг	%
Апатитовый концентрат		
Приход с апатитовым концентратом (3% F)	30,0	100
Расход:		
с суперфосфатом	18,1	60,4
с газовой фазой	11,9	39,6
Всего	30,0	100
Флотоконцентрат Каратау		
Приход с фосфоритной мукой (2,75% F)	27,5	100
Расход:		
с суперфосфатом	16,3	59,4
с газовой фазой	11,2	40,6
Всего	27,5	100

Отходящие газы производства простого суперфосфата содержат 15—30 г/м³ четырехфтористого кремния в пересчете на фтор [2].

Выделение фтора при производстве экстракционной фосфорной кислоты и ее концентрировании. На распределение фтора при производстве экстракционной фосфорной кислоты дигидратным методом в значительной степени влияют параметры технологического режима ее получения и содержание щелочных металлов в исходном сырье. В табл. 1.4 показано распределение фтора между газовой, твердой и жидкой фазами в зависимости от вида используемого сырья [32].

При производстве экстракционной фосфорной кислоты на отечественных заводах фтор распределяется следующим образом. Из экстракторов выделяется 1—1,5 % фтора, при вакуумном охлаждении пульпы — 3—7 %. Фосфогипс содержит 0,3—0,38 % фтора в пересчете на

Таблица 1.4

Распределение фтора между фазами при производстве фосфорной кислоты дигидратным методом

Сырье	Количество F, % общего количества в сырье		
	в кислоте	в фосфогипсе	в газовой фазе
Фосфориты с острова Науру	23	75	2
Кольский апатитовый концентрат	73	15	12
Фосфориты из Флориды	52	45	3
Марокканские фосфориты	50	47	3

сухой продукт, что составляет 13—17 % исходного содержания фтора в апатите. В фосфорной кислоте остается 78—80 % фтора. В газовую фазу выделяется SiF₄ и небольшое количество HF, концентрация которых в газовой фазе в пересчете на фтор составляет 0,3—0,5 г/м³.

В поступающей на упаривание экстракционной фосфорной кислоте (24—29 % P₂O₅) содержится 1,3—2,0 % фтористых соединений в пересчете на фтор. В зависимости от способов получения и концентрирования кислоты в газовую фазу переходит от 50 до 90 % фтора, содержащегося в кислоте (табл. 1.5) [8, 16].

Концентрация фтора в газах после упаривания колеблется в интервале 6—8 г/м³; количество выделившегося фтора составляет в среднем 50 кг на 1 т P₂O₅. В отходящих газах содержится также 0,1—2,0 г/м³ P₂O₅. При упаривании фосфорной кислоты до концентрации 50—55 % P₂O₅ молярное соотношение HF:SiF₄ в газовом потоке составляет примерно 2:1 [52]. Увеличение концентрации фосфорной кислоты более 56 % P₂O₅ приводит к повышению содержания фтористого водорода в газовой фазе [5].

При производстве экстракционной фосфорной кислоты полугидратным способом газовая фаза содержит от 35 до 57% общего количества фтора в апатите. На стадии смешения серной и оборотной фосфорной кислот

Таблица 1.5

Распределение фтора при получении и концентрировании экстракционной фосфорной кислоты дигидратным методом

Баланс F	Количество F	
	кг	%
Получение экстракционной H_3PO_4 (на 1 т апатитового концентрата)		
Приход с апатитовым концентратом (3% F)	30,00	100
Расход:		
с кислотой	22,70	75,65
с фосфогипсом	4,94	16,50
с газовой фазой	2,36	7,85
в том числе:		
с газами из экстракторов (20%)		
с газами из вакуумиспарителей (80 %)		
Всего	30,00	100

Концентрирование H_3PO_4
(на 1 т H_3PO_4)

Приход с H_3PO_4 (1,8% F)	18,0	100
Расход:		
с упаренной кислотой	2,22	12,3
с газовой фазой	15,78	87,7
Всего	18,00	100

в газовую фазу выделяется основная масса фтора; концентрация фтора в газовой фазе составляет около 100 г/м³ [28]. Однако при полугидратном способе получения фосфорной кислоты в фосфогипсе содержится 30—35% общего количества фтора в апатите, т. е. в два раза больше, чем при дигидратном способе ее производ-

ства. Полугидратная фосфорная кислота (42—44% по P_2O_5) содержит в среднем 1% фтора. Распределение фтора при получении фосфорной кислоты различными способами показано в табл. 1.6 [13].

Таблица 1.6

Распределение фтора при получении фосфорной кислоты, % исходного [13]

Фаза	Дигидратный способ (концентрация H_3PO_4 30—33% P_2O_5)		Полугидратный способ*				Ангидритный способ (концентрация H_3PO_4 45—47% P_2O_5)	
			Лабораторные опыты (80—85°C)		Полупромышленные испытания (88—90°C)			
	Концентрация H_3PO_4 , % P_2O_5				95—105°C	110—112°C		
	65—70°C	75—80°C	41—45	47—50			44—45	46—50
Фосфорная кислота	75—80	71—75	36—44	25—26	43—45	28—34	17—23	7—12
Фосфогипс	21—23	13—17	24—26	28—32	22—24	26—30	15—16	6—8
Газовая фаза	2—4	8—16	32—38	44—45	29—34	40—42	61—68	80—87

* На промышленной установке Воскресенского химического комбината при получении H_3PO_4 полугидратным способом наблюдалось следующее распределение фтора: в фосфорной кислоте (42—44% P_2O_5 и 1,0—1,2% F) — 30—32%, в фосфогипсе (0,72—0,79% F) — 31—34%, в газовой фазе — 32—37%.

Выделение фтора при производстве двойного суперфосфата. При получении двойного суперфосфата камерным способом выделяется сравнительно небольшое количество фтористых соединений — около 10% содержания фтора в фосфорной кислоте и фосфорите. Концентрация фтора в отходящих газах операционного отделения составляет 0,1—0,6 г/м³, в газах, образующихся на стадии грануляции, — от 0,3 до 0,5 г/м³. Эти газы загрязнены также пылью продукта, концентрация которой в пересчете на P_2O_5 колеблется от 0,2 до 0,3 г/м³.

При поточном способе производства двойного суперфосфата количество фтора, переходящего в газовую фазу, значительно больше — 50—60% внесенного с фосфорной кислотой и фосфоритом.

Выделение фтора при производстве сложных удобрений. Основная масса фтора при производстве сложных удо-

брений выделяется на стадии получения экстракционной H_3PO_4 . При производстве аммофоса, нитрофоса и других сложных удобрений количество выделяющегося фтора на всех остальных стадиях процесса незначительно — 1—2% исходного.

Выделение фтора при получении обесфторенных фосфатов и при электротермической возгонке фосфора. В процессе получения обесфторенных фосфатов выделяется практически весь фтор (около 97%), содержащийся в фосфатном сырье. Фтор находится в дымовых газах в виде фтористого водорода, содержание которого в среднем составляет 5 г/м³ [20].

Таблица 1.7

Распределение фтора при сушке и обжиге фосфогипса (на 1 т исходного фосфогипса)

Баланс F	Количество F	
	кг	%
Приход с фосфогипсом (0,225% F)	2,25	100
Расход:		
с клинкером	0,63	28,1
с газовой фазой:		
при сушке	1,13	50,1
при обжиге	0,49	21,8
Всего	2,25	100

При электротермической возгонке фосфора 85—90% фтора, содержащегося в сырье, переходит в шлак, откуда он может быть извлечен путем гидротермической обработки расплавленного шлака [1]. Фтор из газовой фазы улавливается водой, причем его концентрация в воде не превышает 10 мг/л [36].

Выделение фтора при переработке фосфогипса. Одним из элементов комплексного использования фосфатного сырья является переработка фосфогипса на серную кислоту и цементный клинкер [12]. Основными стадиями процесса являются: сушка фосфогипса, обжиг шихты с получением клинкера и сернистого газа, переработка сернистого газа на серную кислоту. При термической обработке фосфогипса (сушка при 170—180°С и обжиг

при 1400°С) фтор, содержащийся в нем, переходит в газовую фазу [3]. Баланс распределения фтора при сушке и обжиге фосфогипса приведен в табл. 1.7.

Концентрация фтора и соотношение фтористого водорода и четырехфтористого кремния на обеих стадиях различны. Так, при сушке фосфогипса до 88% фтора

Таблица 1.8

Состав фтористых соединений в газовой фазе при производстве фосфорных удобрений

Процесс	Состав	Концентрация F, г/м ³
Получение простого суперфосфата	SiF_4	15—30
Получение экстракционной H_3PO_4	$SiF_4 + HF$	0,1—0,2, (после экстракторов) 0,3—0,4 (после вакуум-испарителей) ~100 (при смешении H_2SO_4 и оборотной H_3PO_4 в полугидратном процессе)
Концентрирование H_3PO_4	$2HF + SiF_4$	6—8
Производство обесфторенных фосфатов	$HF + SiF_4^*$	5
Производство двойного суперфосфата:		
камерным методом	$2HF + SiF_4$	0,1—0,6 (после операционного отделения) 0,3—0,5 (после стадии грануляции)
поточным методом	$2HF + SiF_4$	3—4 (после распылительной сушилки) 1—2 (после барабанной сушилки)
Производство сложных удобрений	—	0,1—0,3
Сушка и прокалка фосфогипса	$HF + SiF_4^*$	0,3—1,7

* Содержание компонента в газовой фазе незначительно.

в газовой фазе, а при его обжиге около 93% находится в виде HF. Концентрация фтора в газовой фазе составляет 0,30—1,70 г/м³.

В табл. 1.8 приведены состав фтористых соединений и концентрация фтора в газах, образующихся при производстве различных фосфорных удобрений.

В настоящее время признается экономически целесообразным промышленное выделение фтористых соединений из кремнефторсодержащих газов, образующихся при производстве простого суперфосфата, упаривании фосфорной кислоты, смешении оборотной фосфорной кислоты с серной, получении экстракционной фосфорной кислоты полугидратным методом и двойного суперфосфата поточным методом. На остальных стадиях основная масса фтора остается в удобрениях, концентрация фтора в газовой фазе незначительна, и эти газы нуждаются только в санитарной очистке. При современных масштабах производства фосфорных удобрений фосфориты уже сейчас могли бы стать основным источником фтора, однако при существующей технике выделения и улавливания фтористых соединений, а главное, при их переработке, это маловероятно. В США, например, несмотря на решение президентской комиссии по стратегическим материалам, в 1960 г. только 10% заводов, производящих простой суперфосфат, утилизировали фтор. Такое положение с утилизацией фтора при производстве фосфорных удобрений практически не изменилось до настоящего времени. В ГДР в 1970 г. только на одном заводе перерабатывалась кремнефтористоводородная кислота, образующаяся при улавливании фторсодержащих газов водой, а в атмосферу выбрасывалось фтора 500—1500 мг/м³ [59].

Кроме того, используемый сернокислотный способ получения фосфорных удобрений позволяет извлекать лишь 50% фтора, содержащегося в фосфатах. Остальной фтор безвозвратно теряется с удобрениями (наноса к тому же вред живой природе), фосфогипсом и отходящими газами и промышленными водами. На отечественных заводах утилизация фтора налажена несколько лучше. Однако если степень улавливания фтора из промышленных фторсодержащих газов достигает в большинстве случаев 97—99%, то степень его использования составляет лишь 40—60%.

3. ПУТИ УВЕЛИЧЕНИЯ СТЕПЕНИ УТИЛИЗАЦИИ ФТОРА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ

В 1975—1980 гг. производство фосфорных удобрений в нашей стране будет развиваться преимущественно в направлении выпуска сложных удобрений [15]. Следовательно, все основные способы утилизации фтора должны базироваться на обесфторивании фосфорной кислоты. Фтор из экстракционной фосфорной кислоты в мировой практике выделяют разными способами.

Выделение фтористых соединений в газовую фазу в процессе упарки H_3PO_4 . Это основной промышленный способ получения фтористых соединений в настоящее время. Главные его недостатки — неполное обесфторивание, большой расход энергии, образование гарнисажа на тепловыделяющих поверхностях (при вакуумной выпарке), затрудняющего непрерывное проведение процесса, загрязнение фторсодержащих газов фосфором (при огневой выпарке) и др. Предложено много способов увеличения степени обесфторивания H_3PO_4 путем барботажа через нее перегретого водяного пара [9, 43, 47], упарки ее под вакуумом [53] и др. Для увеличения выделения фтора при упарке H_3PO_4 используют различные кремнесодержащие добавки [41, 42, 44]; для более полного выделения фтора через кислоту продувают воздух или горячие топочные газы [58]. Дальнейшее совершенствование способов упарки H_3PO_4 и извлечения фтора при ее концентрировании является одним из путей увеличения степени утилизации фтора при производстве фосфорных удобрений.

Экстракционный способ обесфторивания H_3PO_4 . Этот способ очистки фосфорной кислоты предложен сравнительно давно.

В качестве экстрагентов используют кетоны, кислоты, альдегиды, эфиры, алифатические и ароматические спирты (последние должны содержать не менее 8 атомов углерода в цепи) [30, 37, 45, 46, 48, 50]. Однако пока экстракционные способы очистки H_3PO_4 от фтора не нашли широкого промышленного применения в связи с тем, что все предложенные экстрагенты извлекают не фтор из H_3PO_4 , а саму H_3PO_4 ; выделяется примерно 50% очищенной от фтора H_3PO_4 , а остальная часть кислоты (с повышенным содержанием фтора) перерабатывается на удобрения. Фтор как продукт в этом случае

полностью теряется, что крайне нежелательно. К тому же очистка H_3PO_4 от экстрагента является далеко не простым делом, а потери экстрагента весьма значительны. Экстракционный способ очистки H_3PO_4 от фтора найдет широкое промышленное применение только в том случае, если из нее будет селективно извлекаться кремнефтористоводородная кислота. Такие экстрагенты уже имеются.

Осадительные способы очистки экстракционной H_3PO_4 . Этот способ основан на образовании малорастворимых кремнефтористых солей калия и натрия [22, 33, 35, 49, 51] с последующим их выделением и переработкой [17]. Работы, проведенные в НИУИФ им. Я. В. Самойлова, в МХТИ им. Д. И. Менделеева и на Воскресенском химическом комбинате, показали [7, 11], что, применяя этот способ, можно резко повысить товарный выход по фтору, поскольку осаждением можно выделить 80—90% фтора от его содержания в экстракционной фосфорной кислоте. Этот способ особенно важен при производстве аммофоса из неупаренной дигидратной H_3PO_4 . Осаждение кремнефтористых солей повышает качество H_3PO_4 , облегчает ее упарку (не образуется гарнисаж); при этом упрощаются последующие стадии производства фосфорных удобрений. На основе очищенной H_3PO_4 можно получить в больших количествах обесфторенные фосфорные удобрения и упаривать не ее, а аммонизированную пульпу.

Сорбционные способы выделения фтора. Разрабатывается способ сорбционного выделения фтора из растворов и пульп фосфорной кислоты, позволяющий провести обесфторивание на 98—99% и получить фосфорную кислоту, пригодную не только для получения обесфторенных фосфорных удобрений, но и кормовых фосфатов, содержание фтора в которых строго ограничено [23]. Весьма важное преимущество сорбционного метода заключается в том, что он позволяет выделять фтор из любой фосфорной кислоты (дигидратной, полугидратной и упаренной), а также из пульп, что дает возможность значительно усовершенствовать имеющиеся технологические схемы получения фосфорных удобрений и создать новые. В качестве сорбентов используются ионообменные смолы АВ-17-8, АВ-16, ЭДЭ-10П, АМП [24, 29], некоторые природные сорбенты на основе фосфорилированной и мерсеризованной целлюлозы [27] и др.

В качестве десорбентов применяются растворы солей аммония при $\text{pH}=2\div 3$, лучшими из которых являются фосфаты аммония [23]. Фтор из десорбционных растворов выделяется в виде кремнефторидов аммония, натрия и калия. Хорошим десорбентом является 5—10%-ный NH_4OH , однако он разрушает сорбенты.

Таким образом, повышение степени утилизации фтора при производстве фосфорных удобрений может осуществляться по следующим основным направлениям: разработка эффективных методов выделения фтора из экстракционной фосфорной кислоты, уменьшение потерь при производстве фтористых солей из фторсодержащих растворов.

АБСОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ УЛАВЛИВАНИЯ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ

Очистка промышленных фторсодержащих газов — весьма трудоемкий технологический процесс. Санитарные нормы на содержание фтористых соединений в атмосфере очень низки ($0,5 \text{ мг/м}^3$ для производственных помещений, $0,005 \text{ мг/м}^3$ для населенных пунктов) [14, 27]. Эти нормы в 2 раза ниже, чем для SO_3 и Cl_2 , в 10 раз — по сравнению с N_2O_5 и HCl , в 20 раз — по сравнению с SO_2 и в 40 раз — по сравнению с NH_3 .

Объем выбрасываемых фторсодержащих промышленных газов весьма велик ($300\text{—}1000 \text{ тыс. м}^3/\text{ч}$), поэтому допустимое остаточное содержание фтора в них очень низкое.

Кроме того, отработанные газы всегда имеют низкое давление, следовательно, и вся абсорбционная аппаратура должна иметь малое гидравлическое сопротивление. На выбор конструкции абсорберов большое влияние оказывает наличие твердых частиц в фторсодержащем газовом потоке и образование осадков в результате взаимодействия газов с орошающей жидкостью.

Концентрация фтора в газах обычно бывает небольшой. В некоторых случаях эти газы в значительной степени загрязнены другими компонентами (в основном P_2O_5), затрудняющими получение качественных фтористых продуктов. Часто получить чистые фтористые соли вообще не удается, и абсорбционные растворы должны быть обезврежены и направлены в сброс. Предельно допустимые нормы на содержание фтора в воде также достаточно низки ($1\text{—}1,5 \text{ мг/л}$) [14], а их достижение является сложной задачей.

Коррозионное воздействие фтористых соединений на аппаратуру вызывает необходимость применять дорогие коррозионно-стойкие материалы и специальную защиту, что в значительной мере осложняет очистку промышленных фторсодержащих газов.

В настоящее время остаточное содержание фтористых соединений (в пересчете на фтор) в промышленных сбросных газах после абсорбции на некоторых отечественных заводах по производству фосфорных удобрений составляет $40\text{—}50 \text{ мг/м}^3$, на большинстве же — $100\text{—}200 \text{ мг/м}^3$ и более [8]. Отходящие газы при производстве суперфосфата в ГДР содержат $500\text{—}1500 \text{ мг/м}^3$ фтора [57].

Для достижения санитарной нормы на содержание фтора в воздухе вблизи населенных пунктов степень рассеивания выбрасываемых газов (даже содержащих фтора не более $40\text{—}50 \text{ мг/м}^3$) должна быть не ниже $2000\text{—}2500$. Поэтому отношение высоты выхлопной трубы к ее диаметру должно составлять $20\text{—}25$. Методика расчета степени рассеивания фторсодержащих газов разработана В. М. Раммом на основании формулы П. И. Андреева [3].

Основными компонентами подавляющего большинства фторсодержащих промышленных газов являются HF и SiF_4 . Для их улавливания чаще всего используется вода и растворы фтористоводородной и кремнефтористоводородной кислот. Иногда применяют растворы Na_2CO_3 , NH_4OH , NH_4F , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaCl , K_2SO_4 и др.

HF и SiF_4 хорошо растворимы в воде и в некоторых растворах. Поэтому парциальное давление HF и SiF_4 над водой и их растворами имеет первостепенное значение при абсорбционном методе выделения фтора из фторсодержащих газов [47, 48, 51].

1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ ФТОРИСТЫЙ ВОДОРОД И ЧЕТЫРЕХФТОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ

Для расчета и проектирования абсорбционной аппаратуры для выделения HF и SiF_4 из отходящих промышленных газов необходимы данные по их равновесному парциальному давлению в различных системах, содержащих $\text{HF}\text{—H}_2\text{O}$, $\text{HF}\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$, с различным со-

отношением F:SiO₂. Особенно важны данные в диапазоне концентраций и температур, используемых в производстве фосфорных удобрений, для которых характерен большой объем фторсодержащих газовых выбросов.

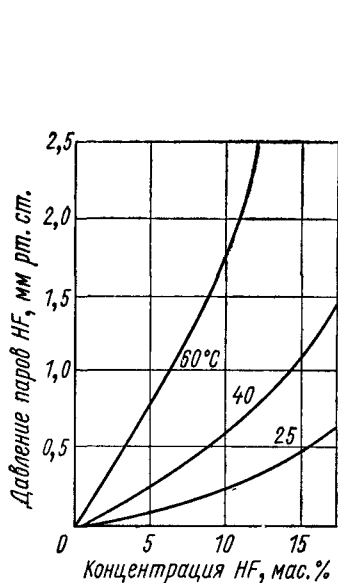


Рис. 2.1 Давление HF над растворами фтористоводородной кислоты [43]

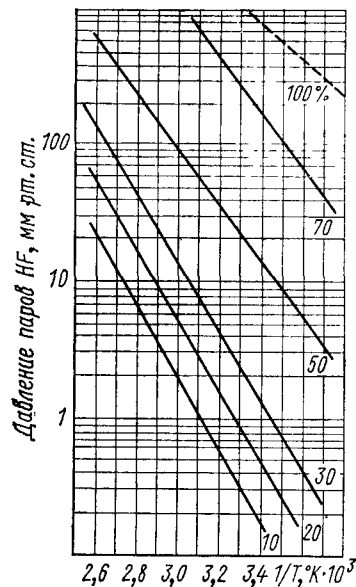


Рис. 2.2. Давление HF над растворами фтористоводородной кислоты [50]

HF—H₂O. Исследованию равновесного давления в системе HF—H₂O посвящен ряд работ [40, 43, 49, 50]. HF хорошо растворим в воде при относительно низких температурах. Зависимость парциального давления HF над растворами фтористоводородной кислоты от температуры показана на рис. 2.1.

Авторы работы [43] предложили эмпирические уравнения для определения парциального давления HF и H₂O при различных температурах в зависимости от концентрации HF в растворе (C, %):

при 25°C

$$\lg(P_{\text{HF}} + 0,172) = -0,72956 + 0,031541C, \quad (2.1)$$

$$\lg(34,14 - P_{\text{H}_2\text{O}}) = 1,00817 + 0,010473C; \quad (2.2)$$

при 40°C

$$\lg(P_{\text{HF}} + 0,455) = -0,31390 + 0,03489C, \quad (2.3)$$

$$\lg(70,95 - P_{\text{H}_2\text{O}}) = 1,20161 + 0,013532C; \quad (2.4)$$

при 60°C

$$\lg(P_{\text{HF}} + 1,465) = 0,18759 + 0,033478C, \quad (2.5)$$

$$\lg(212,1 - P_{\text{H}_2\text{O}}) = 1,7957 + 0,01029C; \quad (2.6)$$

при 76°C

$$\lg(P_{\text{HF}} + 3,012) = 0,50190 + 0,0033194C, \quad (2.7)$$

$$\lg(368,3 - P_{\text{H}_2\text{O}}) = 1,9076 + 0,013475C. \quad (2.8)$$

Предложенные уравнения соответствуют экспериментальным данным со средней погрешностью 2% для P_{HF} и 1% для $P_{\text{H}_2\text{O}}$.

График зависимости парциального давления HF от обратной температуры (рис. 2.2) имеет вид практически прямых линий, наклон которых показывает, что скрытая теплота испарения для растворов HF с концентрацией от 2 до 30% лежит в пределах 10,8—11,2 ккал/моль.

На основании данных работы [50] предложено другое уравнение для определения парциального давления HF и H₂O над фтористоводородной кислотой:

$$\lg P = A - \frac{B}{T}, \quad (2.9)$$

где P — парциальное давление HF или H₂O, мм рт. ст.; A и B — коэффициенты (их значения приведены в табл. 2.1).

Таблица 2.1

Значения коэффициентов A и B в уравнении (2.9)

Концентрация HF, %	P_{HF}		$P_{\text{H}_2\text{O}}$	
	B	A	B	A
10	8043	2610	8,794	2225
20	8496	2605	8,742	2235
30	8632	2500	8,661	2247
50	8324	2120	8,613	2386
70	8134	1830	—	—

Раствор HF весьма ядовит и агрессивен к большинству материалов, хотя и является сравнительно слабой кислотой: константа ее диссоциации при 25 °C равна $7,4 \cdot 10^{-4}$, т. е. она лишь немного сильнее уксусной кислоты [35].

Азеотропная смесь HF—H₂O содержит 38,2% HF и кипит при давлении 750,2 мм рт. ст. и температуре 112 °C [49].

HF в жидком, растворенном и газообразном состояниях обычно в значительной мере ассоциирован, что всегда необходимо иметь в виду при соответствующих расчетах [55]. Криоскопические данные указывают на возможность существования в растворе фтористоводородной кислоты двух стабильных гидратов (H₂F₂·2H₂O и H₄F₄·H₂O).

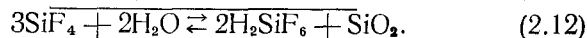
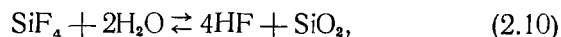
При 5%-ной концентрации HF в воде его парциальное давление над раствором при 25 °C составляет всего 0,1 мм рт. ст. Таким образом, HF можно улавливать водой и разбавленными растворами HF.

SiF₄—H₂O. Как и HF, SiF₄ хорошо растворяется в воде с образованием кремнефтористоводородной кислоты (рис. 2.3).

H₂SiF₆ существует только в водных растворах и распадается на газообразные SiF₄ и HF [31].

Детальное исследование физико-химических свойств H₂SiF₆ было выполнено И. Г. Рыссом [31].

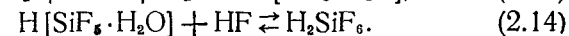
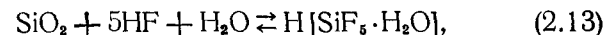
SiF₄ поглощается водой по реакции



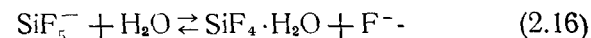
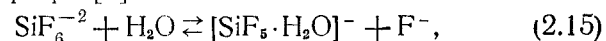
Однако, как показали исследования И. В. Тананаева [36] и Ю. А. Буслаева [16], приведенная реакция осложняется промежуточными процессами гидролиза и комплексообразования, а также частичным растворением

SiO₂ в растворах H₂SiF₆. Свойства H₂SiF₆ зависят от содержания в ней кремния, а количества последнего, в свою очередь, — от условий ее получения.

Ю. А. Буслаев установил, что соединение с координационным числом 6 по фтору в H₂SiF₆ не образуется. Сохранение устойчивого отношения HF к SiO₂ в насыщенных растворах, близкого к 5, позволило представить взаимодействие HF и SiO₂ в виде следующих реакций:

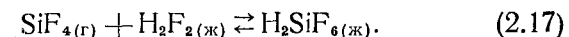


Л. Н. Архипова и др. показали, что гексафторсиликат-ион подвергается гидролизу с последовательным отщеплением фтора [5]:



Возможно также изоморфное замещение фтора на гидроксил с образованием [SiF₅(OH)]²⁻ и [SiF₄(OH)₂]²⁻. Исследования показали, что при гидролизе SiF₄ и его взаимодействии с HF наряду с гексафторкремневой кислотой возможно образование и пентафторкремневой кислоты. Свойства кислоты независимо от метода получения определяются соотношением HF и SiO₂.

При взаимодействии SiF₄ с HF образуется H₂SiF₆ без осаждения кремнезема [33]:



В работе [45] указывается на возможность существования в растворе соединения Si [HF₂·3H₂O], находящегося в равновесии с H₂SiF₆:

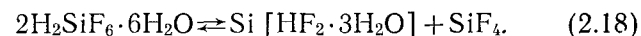


Диаграмма состояния системы H₂O—SiF₄—H₂F₂ приведена на рис. 2.4 [33].

Давление SiF₄ над растворами H₂SiF₆ при разных температурах приведено на рис. 2.5 [58].

В газовой фазе, содержащей SiF₄, масс-спектрометрическим методом обнаружено соединение F₃Si—O—SiF₃. Это соединение характеризуется отношением $m/e = 196$. При потере одного иона фтора:

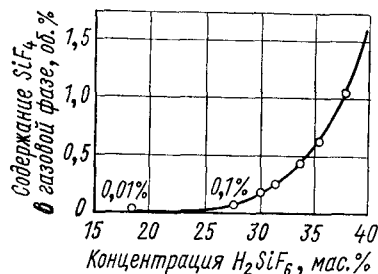
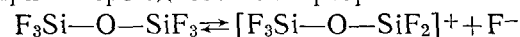


Рис. 2.3. Зависимость содержания SiF₄ в газовой фазе от концентрации H₂SiF₆ при 75 °C [58].

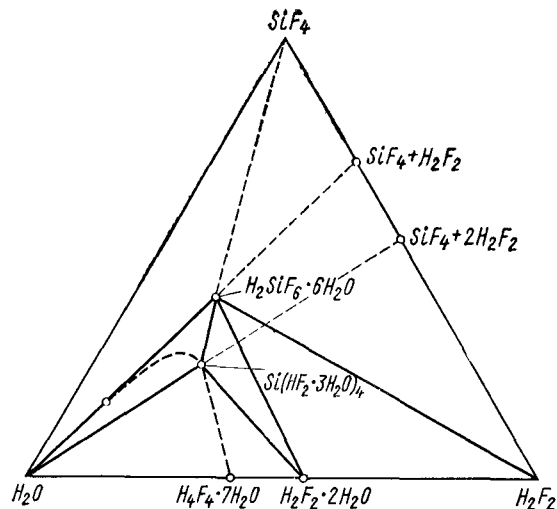


Рис. 2.4. Диаграмма состояния системы $\text{H}_2\text{O}—\text{SiF}_4—\text{H}_2\text{F}_2$ [33].

($m/e=181$) оно легко обнаруживается. В газовой фазе образуются также следующие ионы: $[\text{SiF}_3]^+$ ($m/e=85$), $[\text{O}—\text{SiF}_2]^+$ ($m/e=82$), $[\text{SiF}_2]^{2+}$ ($m/e=66$), $[\text{SiF}]^{3+}$ ($m/e=47$), $[\text{Si}]^{4+}$ ($m/e=28$).

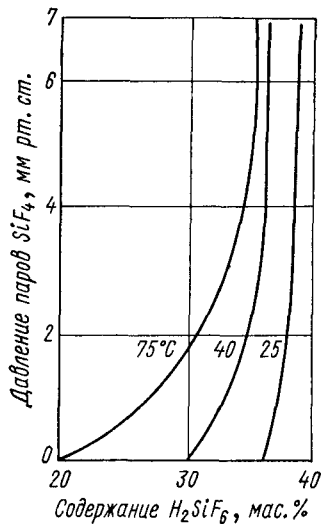


Рис. 2.5. Давление SiF_4 над растворами H_2SiF_6 [58]

Тщательное исследование давлений SiF_4 и HF над растворами H_2SiF_6 проведено В. В. Илларионовым [13]. В работе [32] подробно рассмотрено пять систем с разным молярным отношением фтора и SiO_2 в диапазоне концентраций и температур, имеющих практическое значение при расчете и конструировании абсорбционной аппаратуры.

Изучены системы $\text{HF}—\text{H}_2\text{SiF}_6—\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SiF}_6—\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SiF}_6—\text{SiO}_2—\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SiF}_6—\text{H}_3\text{PO}_4—\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SiF}_6—$

$—\text{SiO}_2—\text{H}_3\text{PO}_4—\text{H}_2\text{O}$, в которых отношение HF/SiF_4 в жидкой фазе составляло 3, 2 и 1, а отношение F/SiO_2 — соответственно 7, 6 и 5

С ростом концентрации H_2SiF_6 увеличивается давление SiF_4 над раствором. При концентрации H_2SiF_6 выше 32% давление SiF_4 резко возрастает и последний практически не улавливается водой. В производственных условиях (при охлаждении) удалось получить 32%-ный раствор H_2SiF_6 из газового потока, содержащего всего 0,3% SiF_4 [18]. Обычно в промышленных условиях при абсорбции SiF_4 получают 10—15%-ный раствор H_2SiF_6 . При повышении концентрации кислоты коэффициент очистки от фтористых газов резко снижается.

2. АБСОРБЦИОННОЕ УЛАВЛИВАНИЕ ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА И ЧЕТЫРЕХФТОРИСТОГО КРЕМНЯ РАЗЛИЧНЫМИ ПОГЛОТИТЕЛЯМИ

Для абсорбции HF и SiF_4 чаще всего используются вода и слабые растворы HF и H_2SiF_6 . В некоторых случаях применяются растворы Na_2CO_3 , NH_4OH , NH_4F и т. д. Из-за большого разнообразия применяемых конструкций абсорберов, различия режима их работы (нагрузка по газу и жидкости, состав газовой фазы и др.) точное количественное сравнение эффективности работы различных абсорберов в промышленных условиях невозможно.

Весьма мало изучена раздельная абсорбция HF и SiF_4 растворами различных абсорбентов. Очень мало данных о механизме процесса абсорбции. В этой связи заслуживают внимания попытки сравнить эффективность различных абсорбентов и исследовать механизм абсорбции HF и SiF_4 раздельно и совместно, безводных и с парами воды методом единичной капли. Такие работы проводятся в МХТИ им. Д. И. Менделеева [1, 21]. В качестве абсорбентов исследованы вода, водные растворы KF и KCl , NaCl , KHF_2 и NH_4HF_2 , K_2CO_3 и Na_2CO_3 и др. Концентрация HF и SiF_4 в газовой фазе изменялась в широких пределах — от 0,2 до 400 г/м³. Схема установки для исследования абсорбции HF и SiF_4 показана на рис. 2.6,

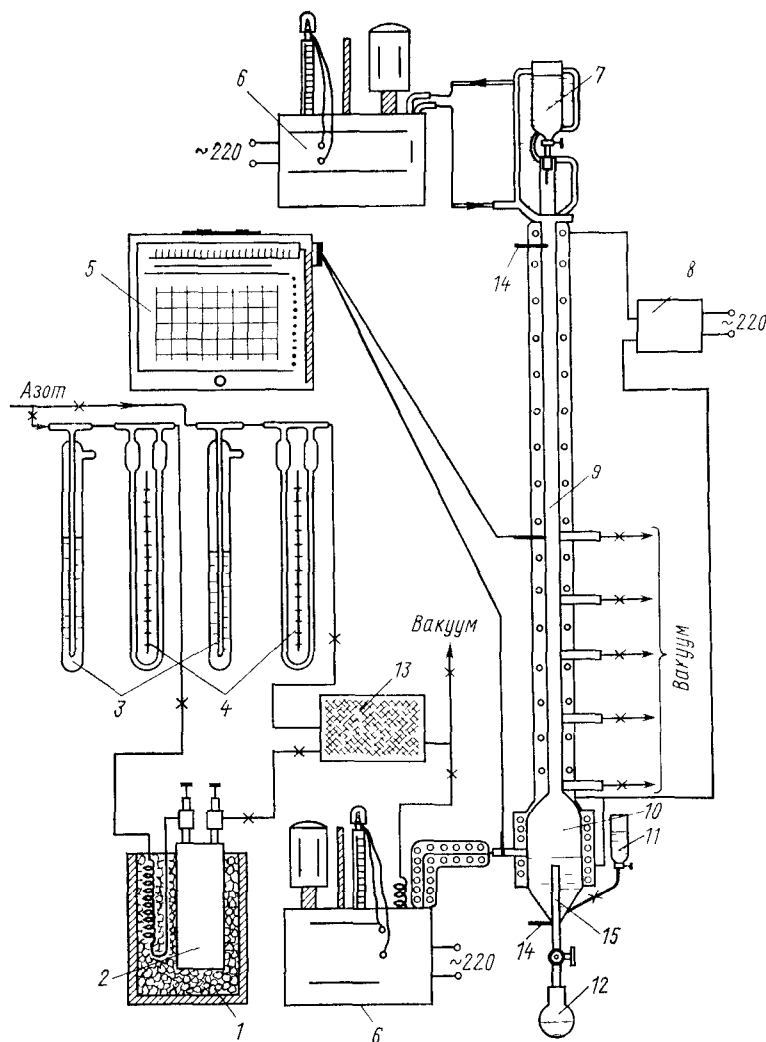


Рис. 26. Схема установки для исследования абсорбции HF и SiF₄.

1 — термостат; 2 — испаритель HF (или H₂SiF₆); 3 — моностаг; 4 — реометр; 5 — контроль температуры; 6 — термостат; 7 — подача абсорбиционного раствора; 8 — электрообогрев; 9 — абсорбиционная колонна; 10 — каплеприемник; 11 — затворная жидкость; 12 — сборник раствора; 13 — смеситель газов; 14 — штуцер для подачи инертного газа; 15 — трубка для сборки абсорбента

Опыты в основном проводили с каплями диаметром 3,6—4,2 мм. Контакт абсорбента с реакционными газами осуществляли в никелевом реакторе диаметром 40 мм. Высота падения капли составляла 2160 мм, высота реакционной зоны — 1160 мм. В нижней части реактора смонтирован приемник, внутри которого находится тонкая трубка для сбора отработанного абсорбента. Раствор отделяли от реакционного газа, либо заливая в приемник *n*-октан (см. рис. 2.6), либо пропуская инертный газ (азот) через штуцер.

Фторсодержащий газовый поток подавали в реактор через нижний патрубок, а выводили через одну из трубок, расположенных по всей длине реакционной зоны через каждые 200 мм. Выводя газовый поток через различные трубки, тем самым изменяли время контакта реакционного газа и абсорбента. Время контакта падающей капли со фтористыми газами рассчитывали в соответствии с рекомендациями, приведенными в работе [53]. Реактор, емкость с абсорбентом и линии подачи газов термостатировались.

Как было показано в работе [1], основное уравнение массопередачи из-за низкого значения константы фазового равновесия для растворов HF и H₂SiF₆ после интегрирования преобразуется в следующие выражения для расчета коэффициентов массопередачи:

$$K_r = \frac{C_{\text{HF(ж)}} d_k}{6 C_{\text{HF(г)}} \tau}, \quad (2.19)$$

$$K_{\text{ж}} = \frac{C_{\text{HF(ж)}} d_k \alpha}{6 C_{\text{HF(г)}} \tau}, \quad (2.20)$$

где K_r и $K_{\text{ж}}$ — коэффициенты массопередачи, рассчитанные по газовой и жидкой фазам соответственно, м/ч; $C_{\text{HF(г)}}$ и $C_{\text{HF(ж)}}$ — концентрация HF в газовой и жидкой фазах, г/м³; d_k — диаметр капли, м; τ — время контакта, ч; $\alpha = C_{\text{HF(г)}} / C'_{\text{HF(ж)}}$ — константа фазового равновесия (константа Генри), где $C'_{\text{HF(ж)}}$ — концентрация HF в жидкой фазе, равновесная концентрации HF в газовой фазе, г/м³.

Коэффициент массопередачи в этом случае не является истинным коэффициентом, поскольку в уравнениях (2.19) и (2.20) не учитывается скорость химической ре-

акции, влияние которой, как будет показано дальше, весьма значительно. Таким образом, для удобства сопоставления различных абсорбентов за коэффициент массопередачи принята величина, зависящая не только

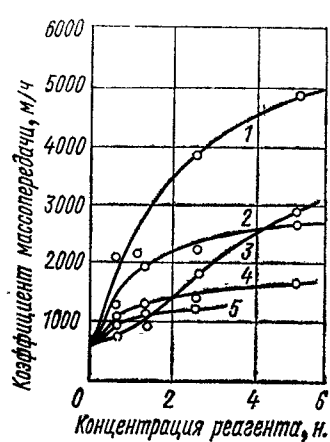


Рис. 27. Абсорбция HF различными абсорбентами:

1 — NH₄OH; 2 — K₂CO₃; 3 — NH₄F; 4 — KHF₂; 5 — KF

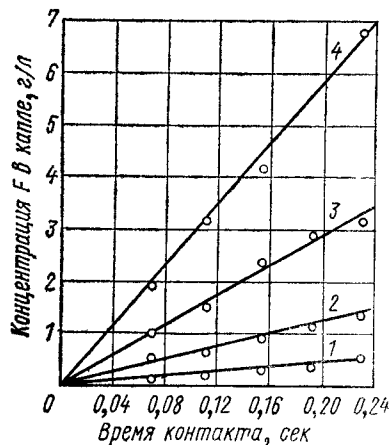


Рис. 28. Кинетические кривые абсорбции HF водой при различной его концентрации в газовой фазе, г/м³:

1 — 11,7; 2 — 38,7; 3 — 79,8; 4 — 169,0

от факторов, на нее влияющих, но и от скорости химической реакции.

В интервале концентраций HF в газовой фазе 0,1—15,0 г/м³ константа Генри при температуре 25 °С может быть описана уравнением

$$\alpha \cdot 10^6 = 2,101 + 2,198 C_{\text{HF}(г)} \quad (2.21)$$

При концентрации фтористого водорода в газе ниже 0,1 г/м³, что соответствует равновесной концентрации фтористоводородной кислоты менее 4,3%, величина α сохраняет постоянное значение, примерно равное $2,3 \times 10^{-6}$.

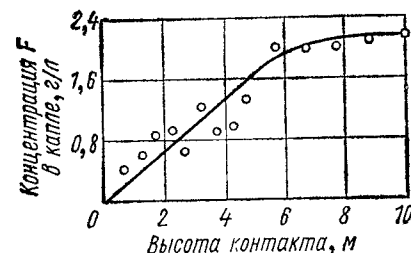
Абсорбция безводного HF. Коэффициент массопередачи при абсорбции сухого HF водой (диаметр капли 0,42 см, температура 20 °С, концентрация HF в газовой фазе 1,8—1,69 г/м³) составляет в среднем 437 м/ч.

Введение в воду химического реагента (рис. 2.7) во всех рассмотренных случаях увеличивает коэффициент массопередачи, что указывает на высокую скорость хи-

мического взаимодействия HF с абсорбентом по сравнению со скоростью взаимодействия с водой, которая сама по себе достаточно велика.

Для растворов аммиака и фторида аммония характерно непрерывное возрастание коэффициентов массопередачи с увеличением их концентрации в абсорбирую-

Рис. 2.9. Зависимость концентрации HF в капле воды от высоты ее падения в газовой фазе, содержащей 8 г/м³ HF



щем растворе (до 6 н.). Для растворов K₂CO₃, KF и KHF₂ наблюдается резкое увеличение коэффициента массопередачи при повышении концентрации до 1,5—2,0 н. При дальнейшем росте их концентрации в абсорбирующем растворе коэффициент массопередачи возрастает незначительно.

Раствор KHF₂ абсорбирует HF лучше, чем раствор KF. Раствор HF (до 3—5%) также абсорбирует HF значительно лучше, чем вода [15]. Последнее обстоятельство особенно важно при рециркуляции абсорбионных растворов.

Наибольшие значения коэффициентов массопередачи получены при абсорбции HF растворами NH₄F и K₂CO₃. При изменении температуры от 20 до 75 °С коэффициент массопередачи при поглощении HF водой возрастает примерно в 3 раза, а при поглощении растворами вышеуказанных реагентов в 6—7 раз по сравнению с водой при заданной температуре (вероятно, в результате увеличения скорости химической реакции).

Кинетические кривые абсорбции HF водой при 20 °С и различной его концентрации в газовой фазе показаны на рис. 2.8. Исследования, проведенные на колонке высотой 10 м, показали, что прямолинейная зависимость сохраняется только до высоты падения капли около 6 м (рис. 2.9).

Абсорбция HF в присутствии паров воды. Большой практический интерес представляют исследования аб-

сорбции низкоконцентрированных фторсодержащих газов в присутствии паров воды.

В работе [21] изучена абсорбция HF водой, концентрация HF составляла 0,234—2,34 г/м³; соотношение паров воды и фтористого водорода в потоке менялось от 1,5 до 30. Паро-газовый поток был получен испарением раствора HF. Данные работы показывают, что скорость

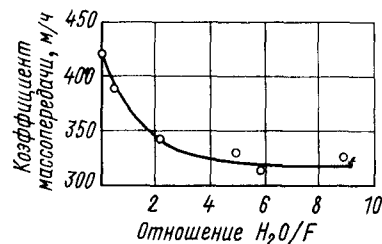


Рис. 2.10. Зависимость коэффициента массопередачи от молярного отношения H_2O/F в газовой фазе при абсорбции HF водой (концентрация HF в газовой фазе 1,9 г/м³, температура 25°C, диаметр капли 0,4 см)

поглощения HF в присутствии паров воды меньше, чем безводного, и уменьшается с увеличением времени контакта.

Поглощение безводного HF каплями воды в том же интервале времени контакта фаз (см. рис. 2.8) происходит практически с постоянной скоростью [15].

Влияние соотношения паров воды и HF на коэффициент массопередачи при абсорбции HF водой показано на рис. 2.10. С увеличением содержания водяных паров коэффициент массопередачи HF уменьшается. Наибольшее их влияние наблюдается при переходе от безводного HF к HF с содержанием водяных паров, отвечающим

$\frac{C_{H_2O}}{C_{HF}} = 4-6$. Дальнейшее увеличение концентрации во-

дяных паров вплоть до насыщения при заданной температуре не оказывает существенного влияния на скорость абсорбции HF.

Были проведены опыты по улавливанию HF из парогазовой смеси растворами Na_2CO_3 , K_2CO_3 , KOH. Концентрация HF составляла 0,42 г/м³, водяных паров — 0,635 г/м³ (рис. 2.11).

Коэффициент массопередачи при абсорбции HF из парогазовой смеси растворами химических реагентов

возрастает по сравнению с водой в два раза при поглощении HF растворами KOH; применение растворов K_2CO_3 и Na_2CO_3 дает меньший эффект.

Как уже отмечалось раньше, наличие паров воды в газовой фазе оказывает существенное влияние на абсорбцию HF.

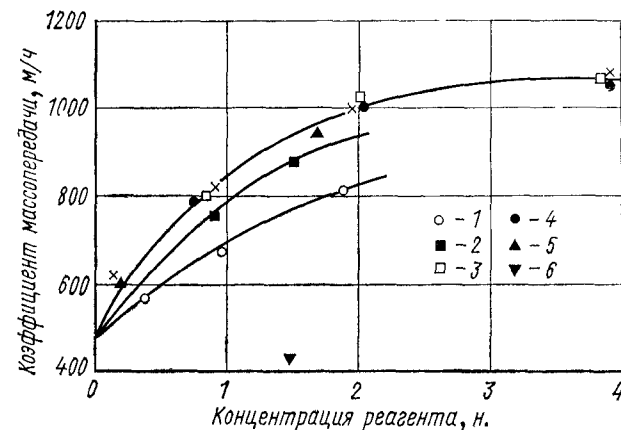


Рис. 2.11. Зависимость коэффициента массопередачи от концентрации реагента в водном растворе при абсорбции HF из парогазовой смеси ($t=20^\circ C$) [21]:

1 — Na_2CO_3 ; 2 — K_2CO_3 ; 3 — KOH; 4 — KOH при подаче газа через фильтр Петрянова; 5 — $KHCO_3$; 6 — K_2CO_3 ($C_{H_2O} = 1,717$ г/м³)

Влияние водяных паров на процесс абсорбции можно рассматривать с двух точек зрения. Наиболее часто это влияние объясняют туманообразованием [18, 23]. Известно, что улавливание туманов и аэрозолей сопряжено с большими трудностями и механизм их взаимодействия с абсорбционными растворами отличен от механизма абсорбции газов.

При проведении экспериментов, приведенных на рис. 2.11, парогазовый поток перед подачей его в реактор пропускали через многослойный фильтр Петрянова, что исключало или по крайней мере существенно уменьшало количество тумана в реакционном объеме. Тем не менее, коэффициент массопередачи не изменился. Поэтому сделано предположение, что HF может образовыв-

вать в газовой фазе гидраты, которые поглощаются значительно хуже, чем безводный HF. Это предположение объясняется склонностью HF к ассоциации в газовой фазе, высокой полярностью молекул HF и H₂O и их способностью образовывать в жидкой фазе гидраты переменного состава [31].

М. Л. Варламов с соавторами [2] исследовали действие мощного звукового поля на коагуляцию тумана. Они показали, что путем акустической коагуляции тумана степень абсорбции фтористых газов можно увеличить с 42—69% (без озвучивания) до 80—95%. Концентрация фтористых соединений в их опытах составляла 0,6—1,7 г/м³, интенсивность звука — 153—155 дБ и частота — 16,5 кГц, влажность газового потока авторы не указывают. Приведенные данные также показывают, что не только туман затрудняет абсорбцию влажных фторсодержащих газов. Достижению санитарных норм по фтору в выбрасываемых газах, помимо других факторов, препятствует образование гидратов [21], которые должны быть тем или иным способом разрушены.

Изменение концентрации фтористых газов при их улавливании водными поглотителями приводит к изменению механизма абсорбции. При концентрации HF выше 2—4 г/м³ лимитирующей стадией процесса массопереноса является сопротивление жидкой фазы, определяемое, главным образом, химической реакцией поглощаемого газа и активной части абсорбента; при концентрации HF менее 1,5—2 г/м³ основное торможение по мере снижения C_{HF} сосредоточивается в газовой фазе и введение химических реагентов в поглотитель не оказывает существенного влияния на скорость абсорбции (особенно при большом содержании водяных паров). В последнем случае увеличение степени улавливания соединений фтора возможно в результате увеличения поверхности контакта фаз и улучшения гидродинамических условий процесса массопереноса.

Весьма перспективный метод — абсорбция в пенном режиме или в абсорберах с плавающей насадкой, или в любом другом аппарате с многократным изменением поверхности контакта фаз.

Увеличение времени контакта фаз на степень очистки газов от HF, т. е. увеличение высоты полых абсорбционных башен с распыливанием жидкости, оказывает

влияние только до определенных пределов (см. рис. 2.9).

Абсорбция безводного SiF₄. В. И. Коваль и др. [16а] изучали зависимость абсорбции безводного SiF₄ каплями воды от различных параметров.

Кинетические кривые абсорбции сухого SiF₄ каплями воды представляют собой прямые линии, проходящие через начало координат (рис. 2.12). Линейный характер зависимости концентрации поглощенного капель фтора от времени контакта капли с газом указывает на постоянство скорости абсорбции по всей высоте падения капли, несмотря на увеличение содержания фтора в жидкой фазе.

В изученном диапазоне концентраций количество SiF₄, абсорбированного каплями, прямо пропорционально его количеству, входящему в колонку (рис. 2.13). Следовательно, движущую силу абсорбции можно считать равной концентрации фтора в газовой фазе и рассчитывать коэффициент массопередачи по соответствующим формулам [1].

Изучена также зависимость скорости абсорбции сухого SiF₄ от температуры при различном времени контакта фаз (рис. 2.14): скорость абсорбции слабо зависит от температуры. Как известно, температура сильно влияет на скорость химической реакции, меньше — на диффузию в жидкой фазе и слабо — на диффузионные процессы в газовой фазе. Следовательно, химическая реакция не лимитирует процесс абсорбции SiF₄. Это обстоятельство наряду с данными рис. 2.12 и 2.13 позволяет предположить, что сопротивление абсорбции в данной системе лежит в газовой фазе, а в жидкой протекает мгновенная реакция $3\text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{SiF}_6 + \text{SiO}_2$.

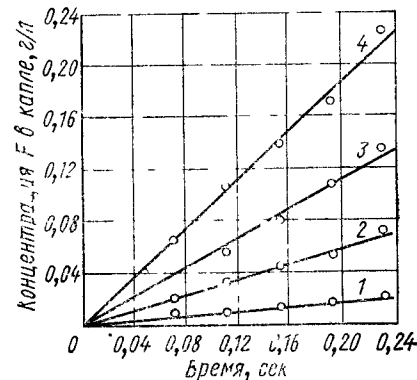


Рис. 2.12 Кинетические кривые абсорбции SiF₄ каплями воды при различной концентрации фтора в газовой фазе, г/м³:

1 — 0,94; 2 — 3,5; 3 — 6,4; 4 — 10,2

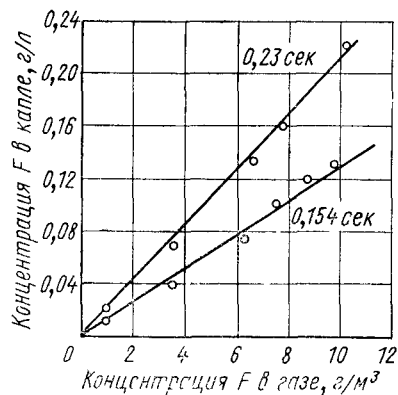


Рис. 2.13. Зависимость концентрации фтора в капле при абсорбции SiF_4 от его содержания в газовой фазе (на кривых указана продолжительность контакта).

К. М. Шабалина [40а] для абсорбции аммиака каплями воды такого же размера (4,2 мм) при концентрации NH_3 в газовой фазе $45,7 \text{ г/м}^3$. В этих условиях коэффициент массопередачи $K_{\text{NH}_3} = 375 \text{ г/(м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{мм рт. ст.)}$.

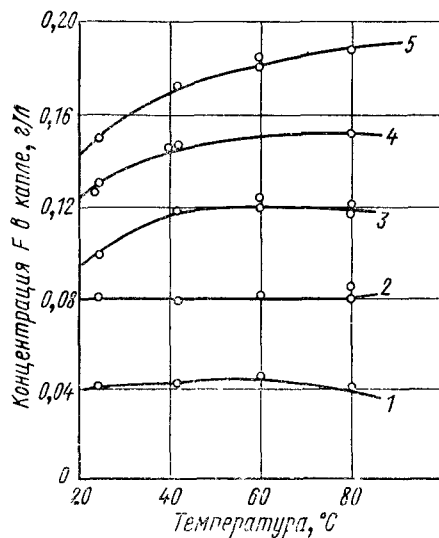


Рис. 2.14. Зависимость концентрации фтора в капле при абсорбции SiF_4 от температуры и времени контакта, сек:
1 — 0,07; 2 — 0,11; 3 — 0,154;
4 — 0,192; 5 — 0,230

Аналогичный вывод сделан в работе [58] для абсорбции SiF_4 в колонке с орошаемыми стенками.

Из кинетических данных были рассчитаны коэффициенты массопередачи. При изменении концентрации фтора в газовой фазе от 0,94 до $51,2 \text{ г/м}^3$ коэффициент массопередачи может быть принят постоянным со средним значением 253 м/ч .

Интересно сравнить полученные коэффициенты с данными

В пересчете на такие же единицы измерения коэффициент массопередачи SiF_4 равен $264 \text{ г/(м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{мм рт. ст.)}$, что соответствует скорости абсорбции меньшей примерно в 1,5 раза, чем для NH_3 . Коэффициенты диффузии в газовой фазе для NH_3 и SiF_4 равны соответственно $0,198$ и $0,099 \text{ см}^2/\text{сек}$ массоперенос в системе NH_3 — воздух должен проходить в 1,4 раза лучше, чем в системе SiF_4 — воздух, что и подтверждено экспериментально.

Исследовалась также абсорбция SiF_4 растворами H_2SO_4 . Как видно из рис. 2.15, он абсорбируется H_2SO_4 , если ее концентрация не превышает 60%. Более концентрированные растворы H_2SO_4 не улавливают SiF_4 из газовой фазы.

Абсорбция смеси HF и SiF_4 с парами воды. На многих стадиях производства фосфорных удобрений и в других процессах в газовую фазу выделяется смесь HF, SiF_4 и H_2O . В связи с этим абсорбционное улавливание этой смеси является основным в производственной практике.

Изучена скорость абсорбции $2\text{HF} + \text{SiF}_4$ в зависимости от концентрации фтора в газовой фазе и температуры. Кинетические кривые абсорбции $2\text{HF} + \text{SiF}_4$ каплями воды представляют собой прямые линии, аналогичные кривым абсорбции SiF_4 , т. е. абсорбция протекает с постоянной скоростью в изученном интервале времени контакта фаз (0,070—0,230 сек).

Максимальная концентрация фтора в капле не превышала 1%. Парциальные давления фтористых газов над такими растворами очень малы, поэтому движущую силу процесса массопередачи без большой погрешности можно принять равной концентрации фтора в газовой фазе и рассчитывать коэффициент массопередачи по аналогии с данными работы [1].

Была изучена также скорость абсорбции смеси $2\text{HF} + \text{SiF}_4$ в зависимости от температуры. Температура

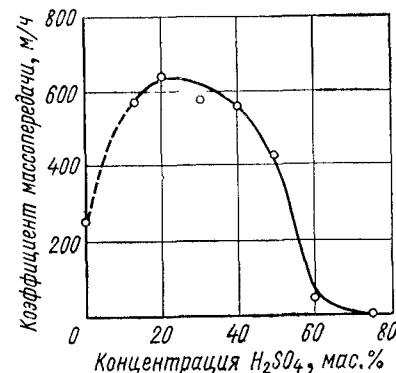


Рис. 2.15. Зависимость коэффициента массопередачи при абсорбции SiF_4 (концентрация фтора — $16,5 \text{ г/м}^3$) серной кислотой.

слабо влияет на скорость абсорбции: при увеличении температуры в 4 раза коэффициент массопередачи возрастает всего в 1,2 раза. Следовательно, химическая реакция, протекающая при взаимодействии фтористых газов с водой, не лимитирует скорость абсорбции смеси $2\text{HF} + \text{SiF}_4$. Это обстоятельство наряду с постоянством скорости абсорбции при возрастании концентрации фтора в жидкой фазе позволяет предположить, что сопротивление абсорбции в данной системе, как и при абсорбции SiF_4 , лежит в газовой фазе.

Из кинетических данных были рассчитаны коэффициенты массопередачи. При изменении концентрации фтора в газе от 1,61 до 180,2 г/м³ коэффициент массопередачи может быть принят постоянным со средним значением 387 м/ч. Скорость абсорбции смеси $2\text{HF} + \text{SiF}_4$ в 1,5 раза выше скорости абсорбции SiF_4 . Это также говорит о том, что присутствие HF в газовой смеси увеличивает скорость абсорбции фтористых газов.

При расчете абсорбции смеси фтористых газов концентрации всех компонентов обычно пересчитывают на фтор. Поскольку установлено, что HF и SiF_4 поглощаются водой с различной скоростью, то коэффициент массопередачи при абсорбции смеси должен зависеть от состава газа, т. е. от мольного отношения F/SiO_2 в газе. В. И. Коваль и др. в лабораторных условиях провели опыты для исследования этой зависимости методом падающей капли. Концентрация HF и SiF_4 в газовой фазе составляла 22 г/м³. Отношение F/SiO_2 изменялось от 4 до 22,5. Опыты проводили при комнатной температуре.

При расчете абсорбции нескольких компонентов из смеси, особенно если газовая смесь, как в данном случае, содержит большое количество инертного газа, обычно принимают, что коэффициент массопередачи каждого компонента смеси не зависит от присутствия других компонентов [29]. Учитывая этот факт, а также то, что скорость абсорбции обоих изучаемых компонентов лимитируется диффузией в газовой фазе, можно предположить, что коэффициент массопередачи при абсорбции смеси HF и SiF_4 будет зависеть от соотношения компонентов в газовой фазе. На рис. 2.16 сопоставлены расчетные и экспериментальные значения коэффициента: наименьшее расхождение (менее 2%) наблюдается для расчета коэффициентов массопередачи путем суммирования долей $K_{i(r)}$, соответствующих мольной доле компонента в газо-

вой смеси ($K_{i(r)}$ — коэффициент массопередачи отдельного компонента). При использовании массовых долей или долей, соответствующих количеству атомов фтора, приходящихся на тот или другой компонент, отклонение опытных данных от расчетных гораздо выше и достигает 17%.

Следует отметить, что при отношении $\text{F}/\text{SiO}_2 > 10$ коэффициент массопередачи при абсорбции смеси начинает приближаться к $K_{\text{HF}(r)}$, и дальнейшее повышение доли HF в газовой смеси очень слабо влияет на скорость массо-

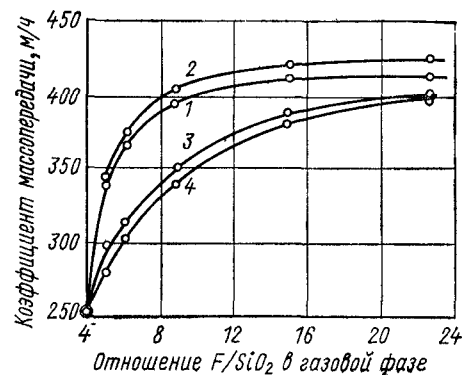


Рис. 2.16. Зависимость коэффициента массопередачи в газовой фазе при абсорбции смеси HF и SiF_4 водой от отношения F/SiO_2 в газовой фазе: 1 — экспериментальные данные. Величины, рассчитанные: 2 — по мольным долям HF и SiF_4 в газе; 3 — по атомной доле фтора, приходящейся на тот или другой компонент; 4 — по массовым долям

передачи. Следовательно, при практических расчетах абсорбции смесей, содержащих выше 55 мас. % HF (по отношению к общему количеству фтористых компонентов), в качестве коэффициента массопередачи можно принять $K_{\text{HF}(r)}$.

Анализ жидкой фазы, полученной в результате абсорбции, показал, что мольное отношение F/SiO_2 , подерживавшееся в газовой фазе, в жидкой фазе не сохраняется, а увеличивается (табл. 2.2).

Таблица 2.2
Зависимость отношения F/SiO_2 в жидкой фазе от F/SiO_2 в газовой фазе

F/SiO_2 в газовой фазе	4,9	6,0	8,6	14,8	22,5
F/SiO_2 в жидкой фазе	5,8	6,8	9,1	16,1	26,6

Очевидно, это объясняется большим коэффициентом скорости абсорбции HF по сравнению с SiF_4 .

Исследования абсорбции промышленных фторсодержащих газов при производстве фосфорных удобрений водой и различными ее растворами показали, что обычными методами водной абсорбции можно снизить концентрацию фтора в отходящих газах до 20—30 мг/м³ [8]. Дальнейшее снижение их концентрации до санитарных норм возможно при использовании специальных фильтров на основе волокнистых и тканевых материалов, твердых и ионообменных сорбентов [4]. Весьма перспективны для тонкой очистки ионообменные фильтры благодаря их хорошей устойчивости к агрессивной среде фтористых соединений, простоте регенерации, а также небольшому сопротивлению газовому потоку.

Поглощение фтористых соединений из газовой фазы ионообменными смолами. Опубликованы работы [9, 12, 17, 22, 28, 34, 41, 42, 52], в которых описано поглощение фтористых соединений из газовой фазы ионообменными смолами, которые могут быть использованы для санитарной доочистки промышленных газов.

3. АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ АБСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Как уже отмечалось, скорость абсорбции HF и SiF_4 из промышленных фторсодержащих газов зависит от сопротивления газовой фазы. Абсорбция SiF_4 осложнена образованием на поверхности капелек пленки SiO_2 , затрудняющей процесс абсорбции. Кроме того, процесс абсорбции HF и SiF_4 сопровождается образованием туманов, что также в значительной мере затрудняет очистку фтористых газов при водной абсорбции. Поэтому удаление фтористых соединений из промышленных выхлопных газов является весьма трудной технической задачей.

Для выделения фтористых соединений из фторсодержащих газов в промышленной практике используются абсорбционные установки с различными типами абсорберов — распыливающих, насадочных, барботажных и пр.

Распыливающие абсорберы. Для улавливания фторсодержащих газов на многих предприятиях широко применяют распыливающие абсорберы. Основным их достоинством является простота конструкции и низкая

стоимость. Кроме того, полые распыливающие абсорберы обладают малым гидравлическим сопротивлением и могут применяться при сильно запыленных газах [10]. При наличии форсунок специальных конструкций их можно использовать и для работы с жидкостями, содержащими взвешенные частицы.

Основным недостатком полых распыливающих абсорберов является невысокая эффективность и плохое заполнение объема факелом распыленной жидкости, поэтому объемный коэффициент массопередачи и число единиц переноса в этих аппаратах невелики. Скорость газа в них должна быть низкой (до 1 м/сек) во избежание уноса распыленной жидкости с газом. Полые абсорберы неудовлетворительно работают при низких плотностях орошения, а расход энергии на распыливание жидкости довольно высок (0,3—1 квт·ч на 1 м³ распыливаемой жидкости) [29].

В распыливающих абсорберах вода или другие распыливаемые жидкости под избыточным давлением 1,05 ата подаются в нескольких точках аппарата через специальные сопла (форсунки). При очистке газа в количестве 15—20 тыс. м³/ч используют обычно около 90 распыливающих форсунок (расход воды примерно 50 м³/ч) [54]. Однако, чтобы повысить эффективность очистки, число форсунок надо значительно увеличить.

Гидравлическое сопротивление распыливающих колонн колеблется в пределах 100—250 мм вод. ст. [54], а эффективность очистки достигает 99% по HF и SiF_4 и 95% по пыли при условии, что водный раствор циркулирует до достижения концентрации в нем HF около 3%, а H_2SiF_6 не более 15%.

Почти 99%-ное улавливание получено при абсорбции фтористых газов в колонне со специальным движением газа в ней и распыливающими форсунками, расположенными по длине колонны (рис. 2.17) [46].

Интересная конструкция абсорбционной колонны для улавливания HF при производстве алюминия описана в работе [46] (рис. 2.18). Внутри она имеет ситчатые тарелки и форсунки для распыливания жидкости. В нижней части тарелок имеется специальное конусообразное устройство, через которое газ проходит со значительной скоростью. Это способствует лучшему распыливанию жидкости: капельки увлекаются током газа вверх и ударяются о ситчатые тарелки. Через форсунки подается

чистая вода. Это способствует более полному улавливанию HF и препятствует забивке отверстий сита (постоянно промывается снизу). Нижняя часть колонны орошается обратным раствором. В рассмотренной колонне с четырьмя тарелками достигается 99%-ное улавливание

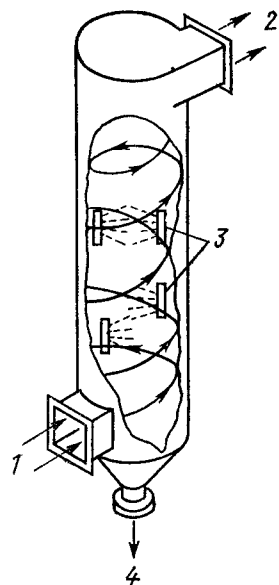


Рис 217 Схема полноточной абсорбционной колонны для улавливания фтористых газов [46]:

1 — вход газа, 2 — выход газа, 3 — распылительная форсунка, 4 — выход жидкости

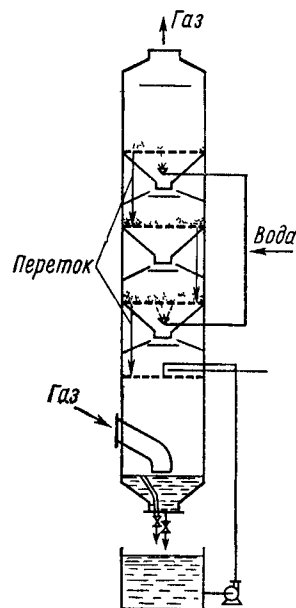


Рис 218 Схема абсорбционной колонны [46]

фтористого водорода при концентрации фтора в оборотном растворе 3%.

В производственной практике применяют многочисленные конструкции механических распыливающих абсорберов. Во многих из них достигается высокая эффективность при небольших габаритах. Это обстоятельство, а также низкое гидравлическое сопротивление привлекают исследователей и проектировщиков к рассматриваемому типу абсорберов. Однако недостатком механических абсорберов являются сложность конструкции,

наличие вращающихся частей и значительный расход энергии [29].

Механические абсорберы применяют для поглощения SiF_4 водой с получением H_2SiF_6 . В процессе абсорбции в этом случае выделяется твердая фаза (SiO_2), что затрудняет применение других, более эффективных типов абсорберов, например насадочных.

В полных распыливающих абсорберах нельзя в значительной мере повысить скорость газа, поскольку резко возрастает унос с ним большей части распыленной жидкости. В случае прямого тока газа и жидкости возможно проведение процесса при больших скоростях (20—30 м/сек и выше), при этом вся жидкость уносится с газом и отделяется от него в специальных устройствах.

Рабочий объем скоростных прямоточных распыливающих абсорберов обычно имеет форму расходомерной трубы Вентури, поэтому такие абсорберы часто называют абсорберами (или скрубберами) Вентури [19, 29]. Он состоит из суживающейся части (конфузора), узкой части (горловины) и распыливающей части (диффузора).

Схема форсуночного абсорбера Вентури показана на рис. 2.19, а бесфорсуночного — на рис. 2.20 [30].

Абсорберы типа Вентури довольно эффективны, так как они обеспечивают тонкое распыливание жидкости и хороший контакт газообразной и жидкой фаз, но дают сравнительно большой перепад давления и требуют больших энергетических затрат [18, 20]. Разновидностью скоростных прямоточных распыливающих абсорберов является абсорбер АРТ, разработанный А. Н. Терновской и др. [26, 38]. Один из абсорберов типа АРТ показан на рис. 2.21. [7, 37, 39]. Этот абсорбер действует аналогично абсорберу Вентури, но не имеет диффузора.

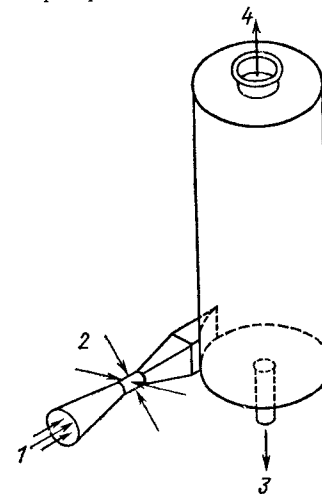


Рис 219 Схема форсуночного абсорбера Вентури [18]:

1 — вход газа, 2 — вход воды, 3 — выход раствора, 4 — выход очищенного газа

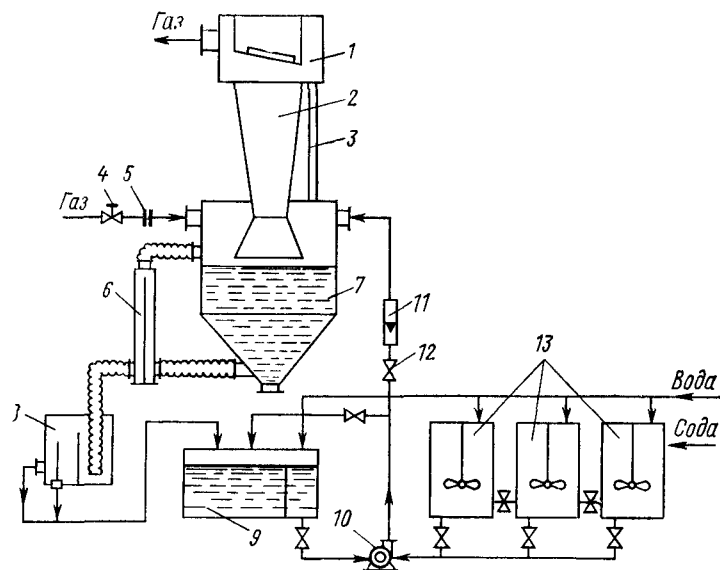


Рис. 220. Схема опытной установки для абсорбции фтористых газов в абсорбере Вентури [30]:

1 — сепаратор, 2 — бесфорсунный абсорбер Вентури; 3 — циркуляционная труба, 4 — дроссельная задвижка, 5 — диафрагма для ввода газа; 6 — гидрозатвор; 7 — бак, 8 — отстойник; 9 — переливной бачок; 10 — циркуляционный насос, 11 — ротаметр; 12 — вентиль; 13 — баки для растворов

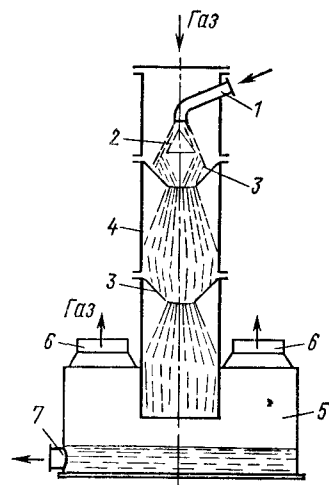


Рис. 221. Схема абсорбера распыливающего типа АРТ [39]:

1 — труба для ввода жидкости; 2 — распределительный конус; 3 — распыливающий конус; 4 — абсорбционный цилиндр; 5 — сепаратор; 6 — выход газа; 7 — труба для вывода жидкости

В связи с отсутствием диффузора абсорбер АРТ обладает более высоким гидравлическим сопротивлением, чем абсорбер Вентури. В аппарате АРТ можно осуществить несколько ступеней распыливания, установив соответствующее число конусов. Такой абсорбер применяется для улавливания фтористых газов на Джамбульском суперфосфатном заводе [30].

Хорошие результаты по улавливанию фтористых соединений достигнуты на установках эжекторного типа, так как они служат одновременно и абсорберами для растворимых газов и эксгаустерами для всего очищаемого газа [18]. Основным их недостатком являются большие энергетические затраты.

Несмотря на довольно широкое применение распыливающих абсорберов для улавливания фторсодержащих технологических газов, влияние отдельных факторов на их работу выяснено недостаточно, и нет надежных методов их расчета и проектирования.

Насадочные абсорберы. Насадочные абсорберы представляют собой колонны, заполненные насадкой различной формы. Соприкосновение газа с жидкостью здесь происходит в основном на смоченной поверхности насадки, по которой стекает орошающая жидкость. Поверхность насадки в единице объема аппарата может быть довольно большой, поэтому в сравнительно небольших объемах можно создать значительные поверхности массопередачи, хотя в некоторых случаях активная поверхность контакта меньше геометрической поверхности [29].

Насадочные абсорберы более эффективны, чем распыливающие, однако их основным недостатком является большое гидравлическое сопротивление и опасность забивок. В насадочных колоннах с наибольшим эффектом применяют хордовую насадку [7], имеющую меньшее гидравлическое сопротивление, чем кольца Рашига и седловидная насадка Берля (в СССР не применяется) [29]. Обычно используют деревянную хордовую насадку, но предложена также пластмассовая насадка с большим живым сечением, изготовленная из формованных реек [18].

Применение абсорбера с деревянной хордовой насадкой для поглощения SiF_4 водой описано в работе [54]. При скорости газа $1,92 \text{ м/сек}$ и плотности орошения $11 \text{ м}^3/\text{ч}$ коэффициент массопередачи в колонне составля-

ет $59 \text{ кмоль}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{бар})$. Из трех последовательно соединенных башен заживание насадки гелем SiO_2 наблюдалось только в первой, которая впоследствии была переделана в полу. Содержание SiF_4 (в пересчете на фтор) в поступающем газе составляло $5,7 \text{ г}/\text{м}^3$, концентрация H_2SiF_6 в первой башне — $4,8\%$, во второй — 1% .

Испытана башня диаметром $0,48 \text{ м}$ [6] с хордовой насадкой для поглощения SiF_4 при скорости газа $1\text{—}2 \text{ м}/\text{сек}$ и плотности орошения $6,7\text{—}51,5 \text{ м}/\text{ч}$ [плотность орошения стенок $0,43\text{—}1,32 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$]. Среднее значение коэффициента массопередачи составило около $250 \text{ кмоль}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{бар})$. При непрерывной и равномерной

подаче жидкости отложение геля на орошаемых поверхностях не наблюдалось.

Весьма перспективны абсорберы с плавающей насадкой, в которых легкие насадочные тела (полые шары) поддерживаются током газа во взвешенном (псевдоожигенном) состоянии. Положение слоя шаров в аппарате фиксируется нижней (опорной) и верхней (ограничивающей) решетками. В больших абсорберах пространство между

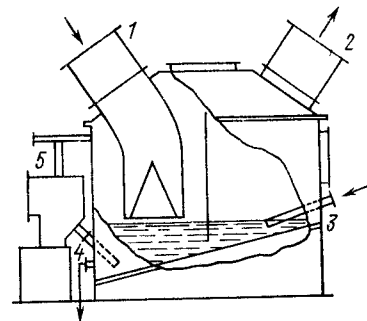


Рис. 2.22. Схема скруббера Дойля [44]:

1 — вход газа; 2 — выход очищенного газа; 3, 4 — вход и выход абсорбционной жидкости соответственно; 5 — устройство для сброса давления.

решетками разделено вертикальными перегородками на квадратные или прямоугольные отсеки.

Абсорберы с плавающей насадкой прошли успешные испытания для поглощения водой газов, содержащих SiF_4 .

Барботажные абсорберы. Для улавливания фторсодержащих газов применяют только некоторые абсорберы из большого числа существующих барботажных установок.

В настоящее время широко используют скруббер Дойля [44] (рис. 2.22). Он дает высокий коэффициент извлечения фтористых соединений и хорошо очищает запыленные газы. Стоимость абсорбера Дойля и его обслуживания невелика.

Газовый поток со взвешенными частицами, движущийся с большой скоростью, через специальный конус (или конусы) направляют в жидкость, а затем его направление меняют на 180° . При этом на поверхности жидкости образуется воронка (или воронки), с верхнего слоя которой газом срываются капельки жидкости. Поверхность контакта в этом аппарате, образуемая в основном каплями и брызгами, заполняющими значительную часть объема аппарата, весьма велика. Скорость газа является одним из важнейших факторов, определяющих коэффициент извлечения в абсорбере.

В скруббере Дойля проводилась абсорбция газов, содержащих до $30 \text{ г}/\text{м}^3$ пыли. Исследования показали, что коэффициент извлечения от запыленности газа зависит очень мало. Очистка от фтора в скруббере достигает $99,6\%$ при небольшом расходе воды (25 л на 100 м^3 газа). Однако в скрубберах наблюдается высокий перепад давления ($130\text{—}200 \text{ мм вод. ст.}$), что затрудняет их использование и не позволяет применить в вакуумных системах типа вакуумных испарителей, обогреваемых паром.

Хорошие результаты при абсорбции фторсодержащих газов показали пенные абсорберы, разработанные М. Е. Позиным с сотр. [11, 24, 25].

ХЕМОСОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ УЛАВЛИВАНИЯ ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА И ЧЕТЫРЕХФТОРИСТОГО КРЕМНИЯ ИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ГАЗОВ

Улавливание фтористого водорода из технологических газов является важной составной частью любого технологического процесса, связанного с производством и потреблением фтористого водорода, фтора и гексафторида урана. Это обусловлено относительно высокой стоимостью HF и вредным воздействием его на окружающую среду. Указанные причины предопределяют необходимость организации процесса с минимальными потерями HF.

Одной из важных отраслей химической промышленности, где необходима очистка сбросных технологических газов и регенерация фтора из них, является производство фосфорных удобрений. Как отмечено в гл. 2, наиболее распространенным методом извлечения HF и SiF₄ из отходящих газов этих производств является их абсорбция водными растворами. Однако извлечение указанных компонентов из газов возможно также с помощью твердых поглотителей.

Преимуществом хемосорбционных методов извлечения HF и SiF₄ является возможность ликвидации или значительного сокращения водных сбросов, которые характерны для абсорбционных методов.

В качестве поглотителей для сорбции HF могут быть использованы фториды, окислы, гидроокиси, карбонаты, хлориды, сульфиды и другие неорганические соединения металлов [39, 58].

Применение фторидов основано на образовании с фтористым водородом кислых фтористых солей (гидрофторидов) типа MeF_m·nHF. При термическом разложении гидрофторидов выделяется HF, который может быть сконденсирован и возвращен в технологический цикл.

Реакция HF с фторидами является равновесной, поэтому при осуществлении процесса нельзя рассчитывать на 100%-ное извлечение HF.

Взаимодействие HF с другими химическими поглотителями (окислами, карбонатами и т. д.) протекает, как правило, необратимо, и, следовательно, при оптимальных условиях можно добиться количественного извлечения HF из сбросных газов. Более предпочтительны поглотители, взаимодействие с которыми сопровождается образованием газов и паров (O₂, H₂O и др.), не вызывающих загрязнения атмосферы.

При улавливании HF и SiF₄ хемосорбционными методами решаются две основные задачи — санитарная очистка сбросных газов и регенерация фтора с целью возвращения его в технологический цикл для удешевления процесса. Выбор хемосорбентов определяется количеством и составом сбросных газов.

Для санитарной очистки газов с небольшим содержанием HF обычно применяют окислы, гидроокиси, карбонаты. Образующиеся фториды могут быть при необходимости переработаны для извлечения из них фтора.

При значительном содержании фтористого водорода в технологических газах для их очистки рационально использовать фториды металлов. Фториды находят наибольшее применение для очистки от HF технического фтора, используемого в ракетной технике, при производстве галогенфторидов, UF₆ и других высших фторидов переходных металлов. Очистка фтора обеспечивает повышение качества готовой продукции и улучшение экономических показателей производства указанных выше соединений [5, 51, 59].

1. УЛАВЛИВАНИЕ ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА НА ФТОРИДАХ МЕТАЛЛОВ

Общие сведения

Выбор фторидов для поглощения фтористого водорода определяется многими факторами, наиболее важными из которых является термическая устойчивость кислых фторидов, возможность разложения их при умеренных температурах с целью десорбции HF и повторного использования поглотителя в сорбционно-десорбционном цикле, а также стоимость применяемых фторидов.

Способностью к образованию кислых фторидов обладают многие фториды металлов. При исследовании систем $\text{MeF}_m\text{—HF—H}_2\text{O}$ синтезированы следующие соединения: $\text{CuF}_2 \cdot n\text{HF}$ ($n=1, 2, 3$) [18, 25], $\text{AgF} \cdot n\text{HF}$ ($n=1; 1,5; 2; 3; 5$) [91, 99, 123], $\text{ZnF}_2 \cdot 2\text{HF}$ [31], $\text{CdF}_2 \cdot \text{HF}$ [31], $\text{ScF}_3 \cdot n\text{HF}$ ($n=0,8; 1,85; 2,85$) [13], $\text{IF}_3 \cdot n\text{HF}$ ($n=1, 2$) [13], $\text{TlF} \cdot n\text{HF}$ ($n=1, 2$) [68, 69, 97], $\text{PbF}_2 \cdot 2,5\text{HF}$ [29, 99], $\text{TlF}_3 \cdot \text{HF}$ [97], $\text{ZrF}_4 \cdot \text{HF}$ [97], $\text{ThF}_4 \cdot 4\text{HF}$ [2], $\text{UF}_4 \cdot 4\text{HF}$ [49].

Эти соединения изучены еще недостаточно полно, особенно в системе газ—твердое, однако полученные результаты свидетельствуют о том, что применение исходных фторидов этих металлов для улавливания HF едва ли целесообразно в связи с низкой термической устойчивостью кислых фторидов. Так, $\text{CuF}_2 \cdot \text{HF}$ разлагается при 325°K [18], а кислые фториды висмута, свинца и железа — при 333°K. Давление HF над $\text{PbF}_2 \cdot 2,5\text{HF}$ при 273°K равно 12,1 мм рт. ст., а энтальпия его разложения — 4,5 ккал/моль [99]. Гидрофторид таллия $\text{TlF} \cdot \text{HF}$ устойчив лишь до 373°K [69].

Наблюдается присоединение HF и к другим фтористым соединениям, в том числе к оксифторидам и солям сложного состава типа Me_2XF_6 (Me — щелочной металл, X—Ge, Sn, Pt) [6, 9, 23, 28, 44, 47, 52—57, 60, 63, 118].

Указанные реакции подробно в этой главе не рассматриваются, так как не могут быть использованы для извлечения HF из газовой фазы.

Наибольшей термической устойчивостью обладают гидрофториды щелочных и щелочноземельных металлов [23, 26, 28], образование которых может быть использовано в технологических целях для осуществления процесса улавливания фтористого водорода из газов.

С учетом сказанного в качестве возможных поглотителей HF ниже рассматриваются только фториды щелочных и щелочноземельных металлов. При анализе условий синтеза гидрофторидов этих металлов не затрагиваются такие важные теоретические проблемы, как растворимость фторидов, сольватация их фторсодержащими растворителями, строение гидрофторидов и природа химической связи в них, так как эти вопросы достаточно полно обобщены в работах [26, 28]; не описываются также методы, основанные на применении в качестве поглотителей органических соединений.

Условия образования и термическая устойчивость гидрофторидов щелочных и щелочноземельных металлов

Наиболее полные сведения о гидрофторидах щелочных и щелочноземельных металлов получены при изучении диаграмм плавкости систем MeF—HF (Me—K, Na, Rb, Cs) [67, 71, 114, 128, 131] и изотерм растворимости в тройных системах $\text{MeF—HF—H}_2\text{O}$ (Me—Li, K, Na, Rb, Cs) [27, 43, 45, 46] и $\text{MeF}_2\text{—HF—H}_2\text{O}$ (Me—Mg, Ca, Sr, Ba) [15, 23, 33]. Было установлено, что все фториды щелочных и щелочноземельных металлов образуют гидрофториды, за исключением фторидов бериллия и магния, хотя в ранней работе [97] отмечалось присо-

Таблица 3.1

Основные физико-химические свойства фторидов щелочных и щелочноземельных металлов

Фторид	Радиус катиона [34], Å	$T_{\text{пл}}$ [42], °K	$T_{\text{кип}}$ [42], °K	ρ [42], г/см ³	Число молей HF в гидрофторидах $\text{MeF}_m \cdot n\text{HF}$
LiF	0,60	1118, 1143	1943, 1952	2,995	1 [43]
NaF	0,95	1270, 1313	1978	2,558	1, 2, 3, 4 [45]
KF	1,33	1130	1773	2,48—2,50	1; 2; 2,5; 3; 4 [46, 71]
RbF	1,48	1033, 1058	1683	2,88 (820°С)	1; 2; 3; 3,5; 4,5 [114, 128]
CsF	1,69	955	1523	3,586	1, 2, 3, 6 [131]
BeF ₂	0,31	1076	1432	1,986	0,03 [97]
MgF ₂	0,65	1536, 1669	2523	2,9—3,2	0,25 [97]
CaF ₂	0,98	1633, 1691	2773	3,18	2 [14, 23]
SrF ₂	1,13	1673	2733, 2762	4,24	1; 2; 2,5; [15, 23]
BaF ₂	1,35	1626	2493—2533	4,66; 4,83	1; 1,5; 2; 3; 4,5; 6 [16, 18, 23, 33, 74, 97]

единение к этим фторидам соответственно 0,03 и 0,25 моль HF.

Для многих фторидов IA и IIA групп периодической системы характерно образование полигидрофторидов. Наибольшее число присоединенных молекул HF, равное 6, характерно для фторидов цезия [131] и бария [97] и соответствует максимальной степени ассоциации в жидкой и газовой средах [39].

Значение n в формуле гидрофторидов $\text{MeF}_m \cdot n\text{HF}$ зависит от положения металла в периодической системе.

С увеличением порядкового номера элемента и, соответственно, ионного радиуса катиона число присоединенных молей HF возрастает в ряду как щелочных, так и щелочноземельных металлов (табл. 3.1).

Авторы ряда работ [23, 33, 43, 131] отмечают закономерности в изменении физико-химических свойств гидрофторидов щелочных металлов. В каждой из изученных систем $\text{MeF} \cdot \text{HF}$ наиболее тугоплавким является фторид, следующим по тугоплавкости является моногидрофторид $\text{MeF} \cdot \text{HF}$. С увеличением числа при-

Таблица 3.2

Физико-химические свойства гидрофторидов щелочных металлов

Гидрофторид	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{K}$	$T_{\text{разл}}, ^\circ\text{K}$	$\Delta H_{\text{разл}}, \text{ккал/моль}$	ρ [28], г/см ³
Моногидрофториды				
$\text{LiF} \cdot \text{HF}$	—	402,7 [129]	13,7 [129]	2,22
$\text{NaF} \cdot \text{HF}$	—	543 [42]	17,8 [94]	2,14
$\text{KF} \cdot \text{HF}$	511,9 [71]	583—713 [126]	21,1 [50]	2,36
			(α -фаза)	2,02
			(β -фаза)	3,27
$\text{RbF} \cdot \text{HF}$	477,2—478,2 [114]	773—873 [126]	21,8 [129]	(α -фаза) 2,73
			(β -фаза)	3,86
$\text{CsF} \cdot \text{HF}$	449,2 [131]	823—943 [126]	25,0 [129]	(α -фаза) 3,81
			(β -фаза)	—
Полигидрофториды				
$\text{NaF} \cdot 2\text{HF}$	~333	~333	28,1 [94]	—
$\text{NaF} \cdot 3\text{HF}$	333,7 [67]	~298 [45]	30,3 [94]	—
$\text{NaF} \cdot 4\text{HF}$	313,0 [67]	~298 [45]	32,4 [94]	—
$\text{KF} \cdot 2\text{HF}$	344,9 [71]	423—453 [43]	35,4 [50]	2,06
$\text{KF} \cdot 2,5\text{HF}$	337,5 [71]	~298 [46]	—	—
$\text{KF} \cdot 3\text{HF}$	339,0 [71]	~298 [46]	—	—
$\text{KF} \cdot 4\text{HF}$	345,2 [71]	~298 [46]	54,7 [50]	1,70
$\text{RbF} \cdot 2\text{HF}$	324,9 [114]	423 [114]	—	—
$\text{RbF} \cdot 3\text{HF}$	318,2 [128]	—	—	—
$\text{RbF} \cdot 3,5\text{HF}$	307,2—313,2 [128]	—	—	—
$\text{RbF} \cdot 4,5\text{HF}$	296,2 [128]	—	—	—
$\text{CsF} \cdot 2\text{HF}$	323,4 [131]	—	—	—
$\text{CsF} \cdot 3\text{HF}$	305,8 [131]	298 [35]	—	—
$\text{CsF} \cdot 6\text{HF}$	230,9 [131]	298 [35]	—	—

соединенных молей HF температуры плавления и разложения гидрофторидов, как правило, снижаются (табл. 3.2). Характерно уменьшение энтальпии присоединения каждой следующей молекулы HF к соответствующему фториду.

Сравнивая значения теплоты и температуры разложения бифторидов щелочных металлов, можно заметить возрастание термической устойчивости кислых солей с увеличением ионного радиуса катиона (см. табл. 3.1 и 3.2). Такое изменение свойств объясняется уменьше-

Таблица 3.3

Физико-химические свойства гидрофторидов щелочноземельных металлов

Гидрофторид	$T_{\text{разл}}, ^\circ\text{K}$	$\Delta H_{\text{разл}}, \text{ккал/моль}$	ρ [28], г/см ³
Моногидрофториды			
$\text{SrF}_2 \cdot \text{HF}$	418, 408 [33]	3,8	3,999
$\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$	478—479, 497, 504 [18, 28, 33]	9,73	4,603
Полигидрофториды			
$\text{CaF}_2 \cdot 2\text{HF}$	402, 403 [28, 33]	—	2,613
$\text{SrF}_2 \cdot 2\text{HF}$	415—417, 418 [28, 33]	—	—
$\text{SrF}_2 \cdot 2,5\text{HF}$	339, 355 [28, 33]	—	3,068
$\text{BaF}_2 \cdot 1,5\text{HF}$	415 [33]	13,7	—
$\text{BaF}_2 \cdot 2\text{HF}$	373 [28]	14,9	—
$\text{BaF}_2 \cdot 3\text{HF}$	338—350 [33]		3,56
$\text{BaF}_2 \cdot 3,5\text{HF}$			
$\text{BaF}_2 \cdot 4,5\text{HF}$	368, 344—356 [28, 33]	—	2,947
$\text{BaF}_2 \cdot 6\text{HF}$	328	—	—

нием энергии кристаллической решетки и поляризующей способности при переходе от лития к цезию [26, 28].

Указанные выше закономерности в изменении физико-химических свойств гидрофторидов щелочных металлов характерны и для гидрофторидов щелочноземельных металлов (табл. 3.3). Термическая устойчивость последних значительно меньше, чем соседних по периодам щелочных металлов.

Из гидрофторидов щелочных и щелочноземельных металлов наиболее термически устойчивыми соединениями являются моногидрофториды [11, 12]; эти соединения представляют значительный интерес как возможные продукты улавливания HF. Однако при хемосорбции HF

при определенных условиях возможно одновременное образование и полигидрофторидов типа $\text{MeF}_m \cdot n\text{HF}$ ($n \geq 2$), которые имеют низкую температуру плавления и могут вызвать расплавление гранулированного сорбента.

С учетом сказанного ниже рассмотрены условия образования и термического разложения всех изученных к настоящему времени кислых фторидов щелочных и щелочноземельных металлов.

Бифторид лития. Условия образования гидрофторида лития исследованы И. В. Тананаевым [43], который при

Таблица 3.4

Давление пара HF над $\text{LiF} \cdot \text{HF}$ [129]

$\text{LiF} \cdot \text{HF}$, мол. %	T , °K	P , мм рт. ст.	$\text{LiF} \cdot \text{HF}$, мол. %	T , °K	P , мм рт. ст.
93	309,5	4,5	92	357,6	90,3
93	314,5	6,7	92	365,6	135,6
93	322,3	10,6	15	375,5	224,0
93	327,1	15,3	40	381,7	307,6
93	335,3	24,3	92	388,1	422,5
93	338,9	31,0	60	391,0	470,8
93	348,4	57,2	—	402,7	760,0*
92	352,5	66,9			

* Расчетное значение

изучении изотермы растворимости (298°K) LiF в системе $\text{LiF} - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ выделил донную фазу $\text{LiF} \cdot \text{HF}$ при концентрации HF в растворе 28,85—75,10 мас. %.

Относительно термической устойчивости $\text{LiF} \cdot \text{HF}$ в литературе имеются противоречивые данные. Вартенберг и Боссе [126] указывают температуру разложения гидрофторида лития ниже 473°K. И. В. Тананаев [43] определил, что кислая соль лития полностью разлагается при комнатной температуре. Более достоверными следует считать результаты исследований [129], согласно которым температура разложения $\text{LiF} \cdot \text{HF}$ равна 402,7°K, а теплота диссоциации — 13,7 ккал/моль.

Приведенные в сокращенном виде в табл. 3.4 результаты измерений парциального давления HF над $\text{LiF} \cdot \text{HF}$ указывают на сравнительно низкую термиче-

скую устойчивость этой соли. При 298°K давление паров HF над бифторидом лития равно 1,89 мм рт. ст. [76].

Кинетические параметры процесса разложения бифторида лития изучили А. А. Опаловский и Т. Д. Федотова [26].

Из-за низкой термической устойчивости кислой соли фторид лития может найти лишь ограниченное применение.

Гидрофториды натрия. Наиболее подробные сведения об условиях образования гидрофторидов натрия получены И. В. Тананаевым [45].

Он изучил растворимость NaF в тройной системе $\text{NaF} - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ при температурах 0,20 и 40°С до концентрации 75,7 мол. % HF. Кроме известного ранее [98] $\text{NaF} \cdot \text{HF}$ он выделил при 0°С три новых соединения: $\text{NaF} \cdot 2\text{HF}$, $\text{NaF} \cdot 3\text{HF}$ и $\text{NaF} \cdot 4\text{HF}$. Более поздние исследования [111] той же системы при 0 и —15°С подтвердили результаты, полученные И. В. Тананаевым.

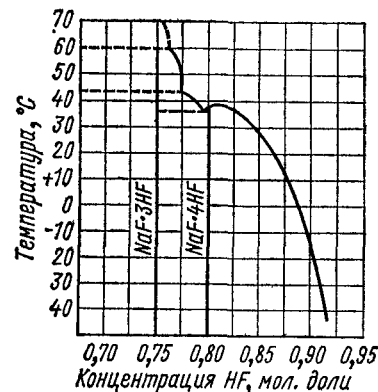
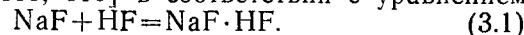


Рис 3.1 Диаграмма плавки системы $\text{NaF} - \text{HF}$

Условия синтеза полигидрофторидов натрия в двойной системе $\text{NaF} - \text{HF}$ в пределах 0,70—0,87 мол. % HF были изучены в работе [67]. Диаграмма плавки этой системы показана на рис. 3.1.

При взаимодействии NaF с газообразным HF образуется тот же ряд кислых фторидов, что и в системе $\text{NaF} - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$. В этом случае определяющими факторами являются концентрация HF в газовой фазе и температура процесса. Образование $\text{NaF} \cdot \text{HF}$ наблюдается в широкой области температур (20—250°С) при условии, что давление HF в исходном газе выше равновесного давления HF над $\text{NaF} \cdot \text{HF}$ при выбранной температуре. Чаще всего процесс проводят при температуре 100°С [80, 102, 113, 116] в соответствии с уравнением



Синтез полигидрофторидов протекает при повышенной концентрации HF в газовой фазе и температуре

ниже 60 °С. В атмосфере 100%-ного HF полигидрофториды NaF·2HF, NaF·3HF и NaF·4HF образуются при температурах не выше соответственно 60, 50 и 40 °С. При более низких температурах для синтеза указанных кислых солей требуется меньшая концентрация HF в газовой фазе. Так, NaF·2HF образуется при 50, 40, 35 и 30 °С и, соответственно, при давлении HF 250, 190, 144 и 100 мм рт. ст. Образование полигидрофторидов обычно сопровождается оплавлением исследуемого образца

Таблица 3.5

Температурная зависимость давления пара HF над NaF·HF

Интервал температур, °С	Значения A и B в уравнении* $\lg P_{\text{мм}} = A - \frac{B}{T}$		Литература
	A	B	
37—100	9,558	3940	[107]
40—120	11,19	4292	[1]
157—269	9,475	3521	[84]
200—275	8,702	3196	[116]
200—275	8,619	3160	[80]
101—275	9,97	3830	[101]

* $P_{\text{мм}}$ — давление пара, мм рт. ст., T — температура, °К.

вследствие низких температур их плавления (см. табл. 3.2).

Полигидрофториды натрия являются неустойчивыми соединениями. На воздухе NaF·2HF диссоциирует до бифторида за 10—15 мин, а NaF·3HF разлагается до NaF·2HF за 2—3 мин. Из гидрофторидов натрия в промышленной практике чаще всего применяют бифторид. Оптимальные условия его получения из кальцинированной соды и плавиковой кислоты описаны в работе [10].

Термическая устойчивость NaF·HF изучалась многими авторами [1, 26, 80, 84, 101, 107, 116]. Температурная зависимость давления пара HF над NaF·HF показана в табл. 3.5, а результаты измерений приведены в табл. 3.6 (в сокращенном виде).

Из приведенных данных следует, что NaF·HF в интервале температур 40—100 °С имеет низкое давление пара (0,003—0,5 мм рт. ст.). Это служит предпосылкой для использования фторида натрия в качестве эффективного поглотителя HF. Применение этого сорбента

выгодно потому, что образующийся по реакции (3.1) NaF·HF разлагается при умеренной температуре. Давление пара HF над NaF·HF достигает 760 мм рт. ст. при 278 °С [116], 260 °С [84], 268 °С [26] и 270 °С [42,

Таблица 3.6

Давление пара HF над NaF·HF

t, °С	P, мм рт. ст.	Литература	t, °С	P, мм рт. ст.	Литература
40	0,0032	[1]	200	87,0	[116]
60	0,019	[1]	205	129,0	[101]
80	0,11	[1]	230	208	[80]
100	0,50	[1]	244	369	[80]
120	1,97	[1]	250	422	[116]
126	2,8	[101]	260	496	[80]
150	7,5	[101]	255,9	670	[84]
156,7	19,3	[84]			
173,0	37,0	[84]	275	706	[116]

126]. Последнее из указанных значений следует считать более точным.

Термическая устойчивость других гидрофторидов натрия изучена в меньшей степени. Давление пара HF над NaF·2HF описывается уравнением

$$\lg P_{\text{мм}} = 10,3 - 2515/T. \quad (3.2)$$

Рассчитанное значение $\Delta H_{\text{разл}}$ составляет 11 ккал/моль, что близко к калориметрически определенному ($10,3 \pm 0,3$ ккал/моль) [94]. Давление пара HF над NaF·2HF достигает 760 мм рт. ст. уже при 60 °С, что свидетельствует о низкой термической устойчивости этого соединения.

По данным И. В. Тананаева [43], полигидрофториды NaF·3HF и NaF·4HF разлагаются до NaF·HF при комнатной температуре без предварительного расплавления. Термическое разложение происходит ступенчато:



Согласно термодинамическим расчетам Хиггинса и Веструма [94], теплота разложения в каждой из реакций (3.3) и (3.4) составляет 2,15 ккал/моль.

Гидрофториды калия. Исследованием процессов получения кислых фторидов калия занимались Фреми [87], Муассан [109] и др. Наиболее полные сведения по синтезу всех известных к настоящему времени гидрофторидов калия приведены в работах Кэди [71] и И. В. Тананаева [46, 48]. Характерно, что одни и те же кислые фториды $KF \cdot nHF$ ($n=1; 2; 2,5; 3$ и 4) были получены в одном случае [71] путем изучения диаграмм

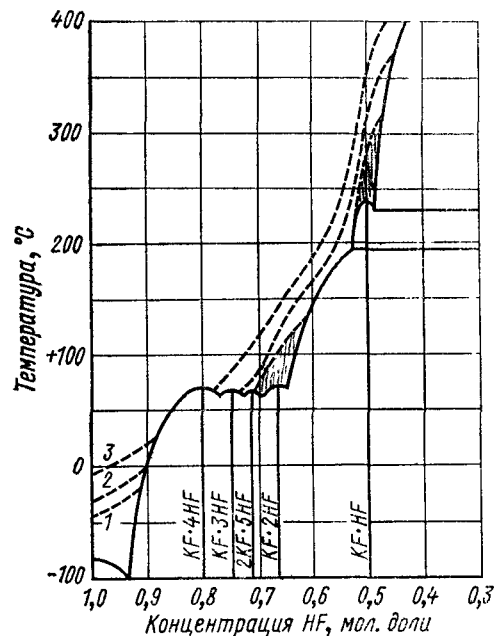


Рис. 3.2. Диаграмма плавкости системы $KF-HF$:

[пунктиром показаны изобары, отвечающие давлению пара над расплавом 50 (1), 100 (2) и 250 (3) мм рт. ст.]

плавкости двойной системы $KF-HF$ (рис. 3.2), в другом [46] — исследованием растворимости в тройной системе $KF-HF-H_2O$.

Бифторид калия $KF \cdot HF$ — термически устойчивое соединение. Разными авторами приводятся следующие значения температур «быстрого разложения» этого соединения: $583-713^\circ K$ [126], $673-777^\circ K$ [86], $873-893^\circ K$ [66].

Давление пара HF над расплавами гидрофторидов калия изучил Кэди [71]. Более подробные сведения о давлении пара HF над расплавом $KF \cdot HF$ указаны в работе [110] (табл. 3.7).

Приведенные данные описываются уравнением

$$\lg P_{\text{мм}} = 5,94 - 2150/T. \quad (3.6)$$

Давление пара HF над расплавленными гидрофторидами довольно значительно ($33-44$ мм рт. ст.). Следовательно, применение жидких гидрофторидов калия для

Таблица 3.7

Давление пара HF над расплавленным $KF \cdot HF$ [110]

$T, ^\circ K$	503,7	506,2	515,2	521,2	526,7	530,2	539,2	554,2	567,2
$P, \text{мм рт. ст.}$	51,1	49,7	62,9	72,4	75,5	96,7	120,5	167,2	264,4

поглощения HF из сбросных газов в изученном интервале температур ($228-621^\circ K$) нецелесообразно.

Давление пара HF над твердым $KF \cdot HF$ определено в интервале температур $479-500^\circ K$ и описывается следующим уравнением [130]:

$$\lg P_{\text{мм}} = 8,574 - 4000/T, \quad (3.7)$$

$$\Delta H_{\text{разл}} = 18,3 \text{ ккал/моль.}$$

В то время как давление пара HF над расплавленным $KF \cdot HF$ в сильной степени определяется соотноше-

Таблица 3.8

Давление пара HF над твердым $KF \cdot HF$

$T, ^\circ K$	478,6	479,5	486,4	488,5	496,3	497,3	499,6	499,9
$P, \text{мм рт. ст.}$	1,64	1,70	2,23	2,43	3,26	3,38	3,66	3,74

нием KF и $KF \cdot HF$ [71] над твердым $KF \cdot HF$ оно не зависит от степени его разложения.

В исследованном интервале температур ($479-500^\circ K$) давление HF над твердым $KF \cdot HF$ значительно ниже, чем над $NaF \cdot HF$ в тех же условиях (табл. 3.6 и 3.8), что указывает на возможность использования KF в качестве сорбента для поглощения HF . Отсутствие в литературе

подробных данных по этому вопросу связано, очевидно, с тем, что при использовании KF в качестве поглотителя имеются определенные трудности. Они обусловлены гигроскопичностью KF, опасностью сплавления при сорбции в связи с образованием легкоплавких полигидрофторидов, а также невозможностью организации сорбционно-десорбционного цикла из-за расплавления $\text{KF} \cdot \text{HF}$ при регенерации. Некоторые из этих трудностей вполне устранимы, однако удовлетворительного технического решения этого вопроса пока не найдено.

Гидрофториды рубидия. RbF при взаимодействии с HF образует гидрофториды типа $\text{RbF} \cdot n\text{HF}$ ($n=1; 2; 3; 3,5; 4,5$) [27, 81, 105, 114, 128]. Основные физико-химические свойства этих соединений приведены в табл. 3.2. Условия образования гидрофторидов рубидия определены А. А. Опаловским и Т. Д. Федотовой [27] при исследовании изотермической растворимости в системе $\text{RbF} - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$, изученной при 273°K в интервале концентраций HF 1,34—44,3 мас. %.

Синтезированное ранее [128] соединение $\text{RbF} \cdot 4,5\text{HF}$ А. А. Опаловским и Т. Д. Федотовой не получено, так как они не исследовали систему $\text{RbF} - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ при концентрации HF более 44,3 мас. %.

Условия образования гидрофторидов рубидия в системе $\text{RbF} - \text{HF}$ видны из диаграммы плавкости этой системы (рис. 3.3). В диаграмме плавкости обнаруживаются все гидрофториды рубидия, кроме $\text{RbF} \cdot 2\text{HF}$, что, по-видимому, связано с тем, что он существует в узкой области концентрации HF.

Термическая устойчивость гидрофторидов рубидия изучена в работах [105, 114]. В результате длительного нагревания при 653°K $\text{RbF} \cdot \text{HF}$ разлагается до RbF [105]. Отмечается [114, 128], что моногидрофторид рубидия имеет меньшую упругость диссоциации, чем моногидрофторид калия. Кислая соль $\text{RbF} \cdot 2\text{HF}$ начинает диссоциировать при 373—383°K, а полный переход в $\text{RbF} \cdot \text{HF}$ происходит после длительного нагревания при 423°K [114, 128].

Гидрофториды цезия. Взаимодействие фторида цезия с фтористоводородной кислотой приводит к образованию кислых солей $\text{CsF} \cdot \text{HF}$, $\text{CsF} \cdot 2\text{HF}$, $\text{CsF} \cdot 3\text{HF}$ и $\text{CsF} \cdot 6\text{HF}$ (см. табл. 3.2) [27, 30, 131]. В системе $\text{CsF} - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$, которая изучена А. А. Опаловским и Т. Д. Федотовой [27] в интервале концентраций HF 1,64—33,6 мас. %

при 273°K, синтезированы первые три из указанных соединений. Авторы работы [30] в среде безводного HF при 273°K выделили в качестве твердой фазы кислую соль $\text{CsF} \cdot 3\text{HF}$.

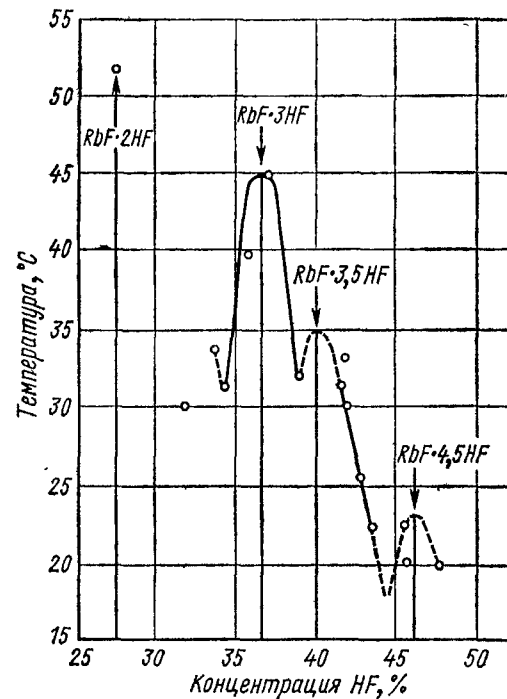


Рис 3.3. Диаграмма плавкости системы $\text{RbF} - \text{HF}$

Условия синтеза кислых фторидов цезия в системе $\text{CsF} - \text{HF}$ подробно изучены Винзором и Кэди [131] в широкой области температур (223—453°K), что позволило им впервые выделить кислый фторид с максимальным числом молей присоединенного HF ($\text{CsF} \cdot 6\text{HF}$). Полученная авторами диаграмма плавкости приведена на рис. 3.4, а определенные ими температуры плавления кислых фторидов — в табл. 3.2.

О термической устойчивости кислых фторидов цезия литературные сведения ограничены. Отмечается [35], что соединения, содержащие более 2 молекул HF, легко

разлагаются на воздухе. По данным Вартенберга и Боссе [126], температура «быстрого разложения» $\text{CsF} \cdot \text{HF}$ составляет 823—943°K. Высокая термическая устойчивость $\text{CsF} \cdot \text{HF}$ подтверждается большим значением энтальпии разложения этого соединения — 25 ккал/моль,

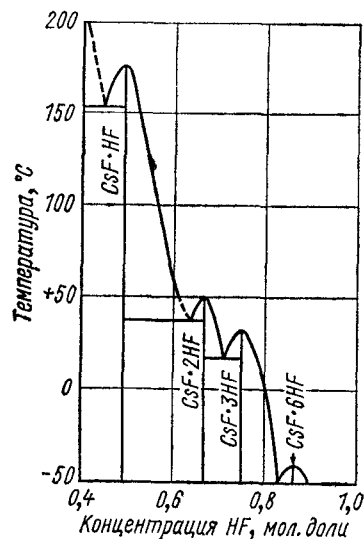


Рис 34. Диаграмма плавкости системы $\text{CsF}-\text{HF}$

которое определено из калориметрических измерений [70].

При взаимодействии CaF_2 с газообразным HF так же образуется гидрофторид кальция состава $\text{CaF}_2 \cdot 2\text{HF}$. Гидрофторид кальция — термически неустойчивое соединение. Температура его разложения равна 402°K [33] или 403°K [18]. Заметное выделение HF происходит уже при 333°K.

На воздухе разложение идет до конца лишь при длительной выдержке [14].

Гидрофториды стронция. Возможность образования гидрофторида стронция состава $\text{SrF}_2 \cdot 3\text{HF}$ показана в работе Джейча и Кэди [97]. Н. С. Николаев, Д. Д. Икрами, А. С. Парамзин [15, 23, 33], используя физико-химические методы анализа, обнаружили в системе $\text{SrF}_2-\text{HF}-\text{H}_2\text{O}$ следующие твердые фазы: $\text{SrF}_2 \cdot 2,5\text{HF}$, $\text{SrF}_2 \cdot 2\text{HF}$ и $\text{SrF}_2 \cdot \text{HF}$. С безводным HF образуется соединение состава $\text{SrF}_2 \cdot 2,5\text{HF}$ [16].

При взаимодействии SrF_2 с газообразным HF образуются две кислые соли — $\text{SrF}_2 \cdot 3\text{HF}$ и $\text{SrF}_2 \cdot \text{HF}$. Первая соль диссоциирует при 333°K, вторая — при 429°K. Результаты измерений давления диссоциации моногидрофторида стронция приведены в табл. 3.9.

Таблица 3.9

Давление пара HF над моногидрофторидом стронция

$T, ^\circ\text{K}$	299	313	333	353	429
$P, \text{мм рт. ст.}$	120	163	248	335	760

Найденная из этих измерений теплота диссоциации равна 3,8 ккал/моль.

Термогравиметрические исследования [18, 33] показали, что разложение $\text{SrF}_2 \cdot 2,5\text{HF}$ идет ступенчато с последовательным образованием $\text{SrF}_2 \cdot 2\text{HF}$ и $\text{SrF}_2 \cdot \text{HF}$. Температуры максимального развития этих реакций, соответствующие последовательным эндозффектам ступенчатого разложения, по данным разных авторов, несколько различаются: для $\text{SrF}_2 \cdot 2,5\text{HF}$ — 355°K [18] и 339°K [33], для $\text{SrF}_2 \cdot 2\text{HF}$ — 418°K [18] и 415—417°K [33], для $\text{SrF}_2 \cdot \text{HF}$ — 387, 428, 525°K [18] и 408°K [33]. На воздухе полигидрофториды стронция дымят и при длительной выдержке разлагаются [15].

Гидрофториды бария. По данным Джейча и Кэди [97], при взаимодействии BaF_2 с фтористоводородной кислотой в донную фазу выделяется гидрофторид состава $\text{BaF}_2 \cdot 6\text{HF}$. Если выделенные из раствора кристаллы гидрофторида бария высушивались на воздухе до полного удаления маточного раствора, то в качестве конечного продукта получался гидрофторид состава $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$ [74]. Другие авторы [23, 33] при изучении тройной системы $\text{BaF}_2-\text{HF}-\text{H}_2\text{O}$ (0°С) обнаружили три соединения — $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$, $\text{BaF}_2 \cdot 3\text{HF}$ и $\text{BaF}_2 \cdot 4,5\text{HF}$.

Исследование термической устойчивости гидрофторидов бария проводилось термогравиметрическим способом [18, 33]. Обнаружен ступенчатый характер их разложения [18, 33].

При взаимодействии BaF_2 с газообразным HF образуются кислые фториды — $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$, $\text{BaF}_2 \cdot 1,5\text{HF}$,

$\text{BaF}_2 \cdot 2\text{HF}$, $\text{BaF}_2 \cdot 6\text{HF}$. Из гидрофторидов бария наиболее термически устойчив моногидрофторид бария. Термическое разложение этой соли изучили А. А. Опаловский и Т. Д. Федотова [26]. С увеличением числа присоединенных молей HF термическая устойчивость гидрофторидов уменьшается.

Давление пара HF над некоторыми полигидрофторидами бария может быть определено по следующим уравнениям:

$$\text{над } \text{BaF}_2 \cdot 1,5\text{HF} \quad (298 - 365^\circ\text{K})$$

$$\lg P_{\text{мм}} = 11,375 \pm 0,066 - \frac{3001 \pm 52}{T}; \quad (3.8)$$

$$\text{над } \text{BaF}_2 \cdot 2\text{HF} \quad (298 - 335^\circ\text{K})$$

$$\lg P_{\text{мм}} = 12,310 \pm 0,676 - \frac{3252 \pm 230}{T}. \quad (3.9)$$

Из сопоставления условий синтеза и свойств гидрофторидов щелочноземельных металлов наблюдается закономерность, аналогичная установленной для фторидов щелочных металлов: устойчивость гидрофторидов растет от гидрофторида кальция к гидрофториду бария [23].

Фториды с увеличением радиуса катиона более склонны к образованию полигидрофторидов. Гидрофториды щелочноземельных металлов с большим числом присоединенных молей HF менее прочны и разлагаются с образованием более простых гидрофторидов и, в конечном счете, фторидов.

Очистка газов с помощью фторидов

Анализ данных по термической устойчивости гидрофторидов показывает, что для извлечения фтористого водорода из технологических газов можно использовать фториды щелочных металлов, а также фториды стронция и бария. По термической устойчивости моногидрофториды щелочных и щелочноземельных металлов могут быть расположены в следующем порядке: $\text{CsF} \cdot \text{HF} > \text{RbF} \cdot \text{HF} > \text{KF} \cdot \text{HF} > \text{NaF} \cdot \text{HF} > \text{BaF}_2 \cdot \text{HF} = \text{LiF} \cdot \text{HF} > \text{SrF}_2 \cdot \text{HF}$.

Следует ожидать, что наиболее полное связывание HF будет происходить при взаимодействии его с фторидами Cs , Rb и K . Давление пара HF над твердым бифторидом калия очень низко (см. табл. 3.8) и при

478—500 °К составляет 1,64—3,74 мм рт. ст. Бифториды рубидия и цезия — еще более термически прочные соединения. Однако десорбция HF после поглощения на фторидах калия, рубидия и цезия затруднена из-за высокой температуры разложения гидрофторидов. Кроме того, можно рассчитывать лишь на однократное использование фторидов K , Rb и Cs в гранулированном или порошкообразном виде, так как температура плавления бифторидов этих металлов значительно ниже температуры их разложения (см. табл. 3.2) и процессу десорбции будет предшествовать расплавление сорбента.

По этой причине твердые фториды K , Rb и Cs не найдут широкого применения в промышленности для извлечения HF из газов. В промышленном масштабе очистка фтора с помощью твердого KF использовалась в довоенной Германии, причем образующиеся в адсорбере планкисе полифториды калия дренажировались [100]. Описаны [96] условия, при которых очистка фтора от фтористого водорода может осуществляться с применением расплавленных кислых фторидов калия.

Гидрофториды Ba , Sr и Li имеют примерно одинаковую термическую устойчивость. Они не расплавляются при десорбции HF и могут многократно использоваться в сорбционно-десорбционном цикле. Серьезным препятствием для промышленного использования этих фторидов является их низкая термическая устойчивость. Они начинают разлагаться при комнатной температуре с окончанием процесса при 402—469 °К. Судя по величине упругости пара HF над гидрофторидами (см. табл. 3.4 и 3.9) [9], фториды Ba , Sr и Li нельзя применять в процессах, где требуется тонкая очистка газов от HF (очистка фтора, сбросных газов и т. д.).

Для очистки технологических газов от HF наиболее целесообразно применять фторид натрия. Давление пара HF над его кислой солью $\text{NaF} \cdot \text{HF}$ при 313—373 °К (см. табл. 3.6) незначительно (0,0032—0,5 мм рт. ст.). Температура разложения $\text{NaF} \cdot \text{HF}$ сравнительно невысока (543 °К), и процесс десорбции не сопровождается расплавлением соли, что дает возможность использовать NaF многократно в циклах сорбции — десорбции HF .

Извлечение HF с помощью NaF может осуществляться в различных технологических процессах, где требуется высокая степень его улавливания и ставится задача регенерации HF .

Более подробно процесс извлечения HF на NaF изучен применительно к очистке фтора от HF. Технический фтор, получаемый любым промышленным способом, содержит до 20 об. % HF [5]. Применение NaF для очистки фтора от HF было предложено еще Муассаном [108]. В работе [79] показана возможность практически полного улавливания HF с помощью NaF.

Количественная характеристика этого процесса дана Даунингом [80]. Он рассмотрел три типа адсорберов для очистки фтора от HF на NaF. Первый представляет собой полочный аппарат с лотками, в которые загружен порошок NaF. Фтор пропускается над поверхностью порошка. Недостаток этого аппарата — неполная очистка газа из-за плохого контакта фаз и малой скорости процесса. Второй тип аппарата — горизонтальный реактор с перемешиванием, в который загружают либо гранулы, либо тонко размолотый порошок. Третий тип аппарата — вертикальная колонка, загруженная таблетированным NaF. Автор [80] рекомендует колонки, так как они по сравнению с рассмотренными выше типами адсорберов обладают преимуществом в загрузке, выгрузке NaF и контроле температуры при проведении процесса.

Несмотря на низкую эффективность работы полочных аппаратов, они находят практическое применение. Описан [1166] многоходовой полочный аппарат с лотками, в который загружается 205 кг порошка NaF, обеспечивающий за один цикл очистку от HF 1820 кг фтора. Для регенерации NaF осуществляют его прокаливание с помощью электронагревательных элементов (25 кВт), расположенных под лотками.

Важным условием эффективного применения вертикальных адсорберов является многократное использование в циклах сорбции — десорбции загруженных в аппарат гранул NaF. Применение таблеток NaF приводит к их разрушению, поскольку образующийся при улавливании HF бифторид натрия имеет меньшую плотность, чем исходный материал (см. табл. 3.1 и 3.2).

Предложен способ [102] приготовления пористых гранул NaF, не разрушающихся при повторном использовании их для поглощения HF. Пористые гранулы готовят прессованием сухого порошка NaF·HF с размером частиц 100—35 меш с последующим прокаливанием таблеток с целью удаления HF. Оптимальная темпера-

тура прокаливания 573—773 °К, хотя считается возможным повышать температуру до 873 °К [102].

Кинетика сорбции HF на пористых цилиндрических таблетках NaF размером 3×3 мм изучена Даунингом [80] в интервале температур 298—373 °К (табл. 3.10).

Таблица 3.10
Результаты определения скорости реакции между NaF и HF

Темпера- турный интервал, °К	Время контакта, сек	Концентрация HF, об. %		Степень улавлива- ния, %	Константа скорости реакции, сек ⁻¹	
		вход	выход		в отдель- ных опы- тах	средняя
298—308	0,08	4,0	0,60	85	14,7	15,4
	0,09	4,0	0,03	74	14,4	
	0,15	4,0	0,25	94	18,2	
	0,31	4,0	0,053	98,7	14,4	
373—383	0,16	4,0	0,68	83	12,3	12,6
	0,19	4,0	0,53	87	12,7	
	0,23	4,0	0,41	89,8	12,3	
	0,37	4,0	0,21	94,8	13,1	

Исследования проводились путем пропускания смеси азота с HF через колонну, загруженную свежерегенерированными таблетками NaF.

Экспериментальные данные свидетельствуют о высокой скорости рассматриваемой реакции в изученном интервале температур. При 298—308 °К за десятые доли секунды наблюдалось уменьшение концентрации HF от 4,0 до 0,25—0,053 об. % при степени улавливания 94—98,7%. Аналогичные результаты получены и при 373 °К. Время контакта газа с сорбентом значительно влияет на эффективность поглощения HF: с увеличением продолжительности реагирования от 0,16 до 0,37 сек степень извлечения HF возросла с 83 до 94,8%. Содержание HF на выходе колонны при 373 °К (0,68—0,21 об. %) сравнительно близко к равновесному (0,066 об. %).

Результаты, приведенные в табл. 3.10, получены при большом избытке NaF. Однако поглощение HF возмож-

но вплоть до полного перевода NaF в NaF·HF (рис. 3.5). Это объясняется тем, что молекула HF имеет небольшой размер (0,98 Å) и продукты реакции практически не препятствуют диффузии ее внутрь гранул.

Некоторое превышение количества поглощенного HF над стехиометрически возможным по реакции (3.1) обусловлено, очевидно, тем, что исходная газовая смесь (N₂ + HF) готовилась при низкой температуре (203 °K) и подача ее в адсорбер в неподогретом состоянии не исключала возможности образования плавких полифторидов натрия NaF·nHF (n = 2 ÷ 4). Это подтвердил Даунинг [80], наблюдавший местное расплавление слоя сорбента, особенно при высоких концентрациях (более 10 об. %) HF в газовой фазе.

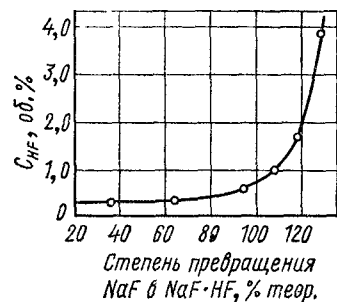


Рис. 3.5. Зависимость содержания HF в выходящем газе от насыщения таблетированного NaF при 100 °C

Найдено [102], что при температуре в адсорбере выше 358 °K расплавление и разрушение гранул не происходит, так как единственным продуктом реакции в этих условиях является твердый NaF·HF. Для исключения возможности оплавления гранул процесс сорбции лучше всего проводить в интервале температур 363—383 °K. Повышение температуры адсорбера до 398—423 °K нецелесообразно из-за резкого повышения давления пара HF над NaF·HF (см. табл. 3.6). Практически процесс сорбции обычно проводят при 373 °K [80, 102, 116].

Прокалку свежеприготовленного таблетированного NaF·HF и сорбента после насыщения его фтористым водородом проводят при 548—573 °K в токе азота до остаточного содержания HF 0,02—0,06 мас. % [80, 116]. В указанном интервале температур процесс десорбции HF протекает медленно, поэтому рекомендуют осуществлять процесс десорбции при 623 °K [101] или 673 °K [80]. При 623—673 °K HF будет выходить из адсорбера в конденсатор самопроизвольно, без подачи азота, а продувка колонны инертным газом требуется лишь в конце операции для удаления остатков HF.

Продолжительность процесса регенерации зависит не только от температуры, но и от сечения адсорбера. Зависимость между временем десорбции и диаметром колонки выражается эмпирическим уравнением

$$\tau = kD^2, \quad (3.10)$$

где τ — продолжительность десорбции с момента выхода колонки в режим регенерации, мин; k — коэффициент (мин/см²), численно равный при температуре стенки 573, 623 и 673 °K соответственно 5,8; 2,3 и 1,5; D — диаметр адсорбера, см.

Проведение процесса при температуре выше 698 °K нецелесообразно из-за спекания сорбента и уменьшения его пористости, ухудшающих емкость сорбента и снижающих степень очистки фтора от HF на стадии сорбции.

Процесс очистки фтора от HF в адсорберах, заполненных гранулированным NaF, описан в ряде работ [21, 80, 102, 103, 111a, 115, 116, 127]. Показано [80, 116], что адсорбер диаметром 76 мм и высотой 1200 мм обеспечивал очистку около 700 г/ч технического фтора. При температуре сорбции 373 °K и линейной скорости газа 0,03 м/сек (в расчете на свободное сечение колонки) концентрация HF в газе снижалась с 4,0 до 0,5 об. %. На этой колонке было проведено пять циклов сорбции — десорбции продолжительностью 60 ч каждый. В каждом цикле было сорбировано и десорбировано 12 мас. % HF без заметного разрушения таблеток. Для снижения содержания фтористого водорода до 0,05—0,15 об. % и увеличения емкости гранул до 0,40—0,45 г/г необходимо, чтобы линейная скорость газа была равна 0,01 м/сек, а отношение высоты слоя сорбента к диаметру колонки составляло не менее 10—15.

Тонкая очистка фтора от HF сорбционным способом может быть достигнута путем применения принципа неизотермической насадки [127]. Чтобы избежать оплавления гранул, в зоне ввода газа поддерживают температуру 373 °K, а для лучшего извлечения HF верхнюю часть колонки охлаждают до 298 °K. При крупности таблеток NaF 3 мм применение неизотермической колонки позволило снизить содержание фтора с 5,0 до 0,01% и ниже.

Высокая степень очистки фтора от HF может быть достигнута путем установки нескольких последовательно работающих адсорберов, первые (по ходу газа) из кото-

рых сорбируют HF при 373 °K, а последние — при более низкой температуре. Отмечается [102], что связывание остаточных количеств HF в хвостовых адсорберах может осуществляться в интервале температур 193—358 °K. При низком содержании HF в очищаемых газах оплавление сорбента не происходит. Число и размер адсорберов, устанавливаемых для очистки фтора от HF, определяются заданной производительностью цеха.

При использовании пористых гранул фторида натрия для поглощения фтористого водорода из технологических газов, содержащих пары воды, температуру сорбции следует повысить до 388—398 °K, чтобы избежать конденсации воды в слое поглотителя. Описан [22] способ извлечения HF на гранулах NaF из паро-газовой смеси, образующейся при пиролизе MgF_2 . При 393 °K, крупности гранул 5—10 мм содержание HF на выходе адсорбера составляло не более 0,1%. Десорбция HF осуществлялась при 473—573 °K. Емкость сорбента по HF в первом цикле составляла 50% теоретически возможной (0,476 г/г), в дальнейших циклах сорбции она несколько увеличилась. Авторы работы [22] рекомендуют этот способ для разделения в газовой фазе паров H_2O и HF при производстве фтористоводородной кислоты из продуктов пиролиза MgF_2 .

Более детальное изучение этого процесса проводилось с использованием гранулированного NaF, который имел следующие характеристики: размер гранул 5 мм, прочность на раздавливание 48 кг/см², относительная пористость 61%. Процесс осуществлялся при 393 °K и концентрации HF в паро-газовой смеси 28 мас. % в сорбционной колонке диаметром 40 мм при высоте слоя 140 мм. Время защитного действия слоя сорбента рассчитывали, принимая концентрацию HF в сбросном газе равной 1 об. %.

Показано, что с уменьшением удельного расхода газовой смеси от 0,102 до 0,026 л/(см²·мин) происходит заметное увеличение емкости сорбента и снижение концентрации HF в сбросном газе (табл. 3.11).

С увеличением концентрации HF в паро-газовой смеси от 10 до 40 мас. % степень улавливания фтористого водорода возрастает, но одновременно увеличивается содержание HF в сбросном газе и снижается емкость сорбента (табл. 3.12), что обусловлено резким увеличением температуры в зоне реакции (до 473 °K).

Влияние расхода газа на эффективность поглощения HF из паро-газовой смеси ($C_{HF} = 28\%$)

Расход газа, л/(см ² ·мин)	Емкость сорбента, г HF/г NaF	Среднее содержание HF в сбросном газе, об. %	Степень улавливания HF, %	Время защитного действия, мин
0,102	0,06	0,96	97,3	36
0,051	0,13	0,87	97,5	120
0,038	0,18	0,79	97,6	240
0,026	0,20	0,74	97,6	352

Изменение размера гранул в пределах 2—10 мм не повлияло на процесс улавливания HF. Установлена следующая зависимость времени защитного действия слоя сорбента (Q , мин) от высоты слоя сорбента (L , см):

$$Q = 49,6L - 363. \quad (3.11)$$

Процесс сорбции рекомендуется осуществлять при отношении высоты слоя сорбента к диаметру адсорбера

Таблица 3.12

Влияние концентрации HF в паро-газовой смеси на эффективность поглощения [расход смеси 0,026 л/(см²·мин)]

Концентрация HF в смеси, мас. %	Емкость сорбента, г HF/г NaF	Среднее содержание HF в сбросном газе, об. %	Степень улавливания HF, %	Время защитного действия, мин
9,0	0,42	0,46	97,4	2400
18,6	0,32	0,56	97,4	900
28,0	0,20	0,74	97,6	352
37,5	0,18	0,78	98,2	246

15:1. Отмечено, что в течение 10 циклов сорбции — десорбции разрушение гранул не происходит.

Процесс очистки технического фтора и других технологических газов от HF может быть осуществлен с использованием порошкообразного NaF. Выше отмечалось, что применение для этой цели полочных адсорберов и

реакторов с перемешиванием нецелесообразно. Более эффективно применение реакторов кипящего слоя, которые обеспечивают интенсивную тепло- и массопередачу в режимах сорбции и регенерации. Очистка газов от пыли может быть осуществлена путем установки на выходе газа из аппарата циклонов или металлокерамических фильтров.

Благодаря хорошей массопередаче процесс десорбции HF из NaF·HF в реакторе кипящего слоя протекает достаточно полно (на 90%) уже при 523°K [124]. Разложение проводят либо в одном многоступенчатом реакторе кипящего слоя, либо в нескольких последовательно расположенных одноступенчатых аппаратах. Продувка осуществляется воздухом и азотом. Установка непрерывной сорбции — десорбции на NaF с использованием реактора кипящего слоя разработана применительно к очистке технологических газов от UF₆ и описана в гл. 4 (см. рис. 4.12). Другие примеры аппаратного оформления процесса термического разложения бифторида натрия приведены в работах [1а, 123а].

Сравнение работы адсорберов с гранулированным HF и реакторов кипящего слоя показывает, что первые выгодно применять при малом масштабе производства, так как они весьма просты в обслуживании и не требуют значительных эксплуатационных затрат. Реакторы кипящего слоя целесообразно использовать при большом масштабе производства, так как при некотором усложнении в обслуживании установки значительно сокращаются капитальные затраты за счет уменьшения числа работающих аппаратов. Выбор типа аппарата в каждом конкретном случае должен быть обоснован технико-экономическими расчетами.

Фторид натрия может быть применен и для извлечения HF из разбавленных растворов фтористоводородной кислоты. Для этого порошок NaF смешивают с раствором кислоты, фильтруют, сушат и прокаливают образующийся бифторид натрия для выделения безводного HF [10, 19, 70а, 125а].

Извлечение HF из разбавленных растворов может быть осуществлено с помощью гранул фторида натрия [116а]. С этой целью распыляют водный раствор HF на слой гранул NaF при 100°C; полученный бифторид натрия высушивают до полного удаления влаги, а затем прокаливают его и конденсируют безводный HF.

2. УЛАВЛИВАНИЕ ЧЕТЫРЕХФТОРИСТОГО КРЕМНИЯ НА ФТОРИДАХ МЕТАЛЛОВ

Гексафторосиликаты¹ известны для большинства металлов I и II групп периодической системы. Их обычно получают путем взаимодействия кремнефтористоводородной кислоты с окислами, гидроокисями, карбонатами, хлоридами и сульфатами металлов [38, 39, 41, 58, 122, 125].

Наибольшее практическое значение как возможные поглотители SiF₄ имеют фториды щелочных и щелочно-земельных металлов. Термическая устойчивость гексафторосиликатов этих металлов возрастает: в IA группе периодической системы от соли лития к соли цезия [72, 77, 78, 92, 120, 121, 125] и во IIA группе — от соли магния к соли бария [3, 20, 32, 38, 39, 82, 92].

Из фторидов щелочных металлов для практических целей наиболее приемлемы фториды Na и Li, так как гексафторосиликаты K, Rb и Cs являются весьма прочными комплексными соединениями и разлагаются при высокой температуре (953—1173°K), что затрудняет их использование в сорбционно-десорбционном цикле.

Из фторидов щелочноземельных металлов в качестве поглотителей SiF₄ термодинамически возможно применения фториды Ba, Sr и Ca, гексафторосиликаты которых разлагаются при умеренных температурах. Однако скорость реакций этих фторидов, а также LiF с SiF₄ низкая. Наибольшая скорость взаимодействия с SiF₄ характерна для NaF, который может быть использован в качестве поглотителя.

Чтобы определить давление SiF₄ над твердым Na₂SiF₆, используют следующие уравнения:

$$\lg P_{\text{ата}} = -\frac{30600}{4,575T} + 1,75 \lg T - 0,001823T + 3,2$$

$$(716 - 1000^\circ\text{K}) \quad [92], \quad (3.12)$$

$$\lg P_{\text{мм}} = 9,6405 - \frac{6263,7}{T} \quad [72], \quad (3.13)$$

Противоречивость получаемых при этом результатов объясняется авторами работы [61] тем, что измеренные значения упругости диссоциации относятся к продуктам с различным соотношением Na₂SiF₆: NaF.

¹ По Гринбергу Л. Л. [7], более точное название этих соединений — гексафторосиликаты,

Р. В. Чернов и др. [61] показали, что давление SiF_4 под Na_2SiF_6 значительно выше, чем над смесью солей NaF и Na_2SiF_6 . Согласно экспериментальным данным этих авторов, давление SiF_4 (в мм рт. ст.) над чистым Na_2SiF_6 может быть рассчитано по следующим уравнениям:

$$\lg P_{\text{ж}} = 16,55 - \frac{63200}{4,575T} \quad (T = 1195 - 1119^\circ\text{K}), \quad (3.14)$$

$$\lg P_{\text{тв}} = 11,61 - \frac{39500}{4,575T} \quad (T = 1119 - 915^\circ\text{K}), \quad (3.15)$$

$$\lg P_{\text{тв}} = 9,41 - \frac{29500}{4,575T} \quad (T = 915 - 819^\circ\text{K}). \quad (3.16)$$

При построении графика $\lg P = f(1/T)$ обнаруживаются два перегиба на кривой — при 915 и 1119°K. Авторы работы [62] провели термогравиметрические исследования и на термограммах разложения Na_2SiF_6 обнаружили два эндоэффекта: при 823°K происходит твер-

лагаемого вещества. Результаты измерений приведены в табл. 3.13.

При построении графической зависимости $\lg P = f(1/T)$ выявлен перегиб на кривой при 793°K, который, по мнению других авторов [61, 62], объясняется твердофазным превращением Na_2SiF_6 . Для разных участков этой кривой получены следующие логарифмические зависимости:

$$\lg P_{\text{мм}} = 3,346 - \frac{1157}{T} \quad (T = 423,2 - 793,2^\circ\text{K}), \quad (3.17)$$

$$\Delta H = 5,4 \text{ ккал/моль},$$

$$\lg P_{\text{мм}} = 6,738 - \frac{3841}{T} \quad (T = 793,2 - 975,2^\circ\text{K}), \quad (3.18)$$

$$\Delta H = 26,1 \text{ ккал/моль}.$$

Сравнение этих данных с полученными Р. В. Черновым, Ю. К. Делимарским и И. Г. Ковзуном [61] дает приемлемую сходимость.

Таблица 3.13

SiF_4 над Na_2SiF_6

Давление пара							
T, °K	423,2	470,2	531,2	535,2	573,2	620,2	671,2
P, мм рт. ст.	4,0	9,0	13,0	14,0	22,9	30,6	42,0

* Расчетное значение.

722,2	760,2	793,2	822,2	871,2	873,2	926,2	975,2	998
53,5	69,5	77,1	131,5	169,5	209,0	500	580	760*

дофазное превращение Na_2SiF_6 , а при 963°K — плавление эвтектической смеси $\text{NaF} + \text{Na}_2\text{SiF}_6$.

Авторы считают, что перегиб на этой кривой при 915°K обусловлен твердофазным превращением гексафторосиликата натрия.

Авторы настоящей книги провели измерения упругости пара SiF_4 над Na_2SiF_6 статическим способом в области температур 423—975°K. Гексафторосиликат натрия марки ЧДА перед опытом обрабатывали фтором при 573°K в течение 2 ч для удаления следов влаги и других примесей. Количество навески бралось из расчета, чтобы при измерении давления пара разлагалось не более 5% общего количества соли. Повышение точности измерения температуры достигали путем применения оголенной термопары, помещаемой непосредственно в слой раз-

В. С. Ятлов, И. Г. Рысс и Н. Н. Лашин [64, 66] исследовали процесс поглощения SiF_4 фторидом натрия в широком интервале температур (293,2—743,2°K) и давлений (3—760 мм рт. ст.). Наибольшая скорость реакции наблюдалась при 623,2÷743,2°K, которая, однако, существенно снижалась при достижении 30—40% содержания Na_2SiF_6 в продуктах улавливания. На поглощение SiF_4 влияет размер частиц: с его увеличением от 0,1 до 0,2—0,3 мм скорость реакции уменьшается в 3—4 раза. Для сорбции SiF_4 рекомендуется применять активный NaF , образующийся при прокаливании Na_2SiF_6 при 873—973°K.

Показано [66], что полное термическое разложение Na_2SiF_6 происходит при 888—943°K в течение 60÷25 мин.

Авторы работ [65, 66] предлагают улавливание SiF_4 проводить в неизотермическом противоточном аппарате с перепадом температуры от 723—773°K на входе газа до 573÷623°K на выходе. При этом частично прореагировавший поглотитель будет взаимодействовать со «свежим» газом при высокой температуре с достаточной скоростью до степени превращения NaF в Na_2SiF_6 , равной 94%. Для увеличения производительности адсорбера исследователи рекомендуют в качестве одного из промышленных вариантов процесса проводить улавливание SiF_4 только до содержания в сорбенте 40% Na_2SiF_6 . В этом случае продукты улавливания должны разлагаться во вращающейся печи в токе нагретых до 873—973°K топочных газов. Выделяющийся SiF_4 адсорбируется водой, а получаемая кремнефтористоводородная кислота перерабатывается в Na_2SiF_6 путем взаимодействия с NaCl . Образующийся при разложении продуктов поглощения NaF используется вновь в цикле улавливания.

Результаты производственных испытаний термического разложения Na_2SiF_6 приведены в работе [4]. Процесс осуществлялся при 873—893°K в горизонтальной печи, обогреваемой топочными газами, которые получали при сжигании мазута. При рекомендуемой продолжительности процесса (1 ч) степень разложения Na_2SiF_6 достигала 98—100%.

Для избирательного поглощения SiF_4 из смеси газов HF и SiF_4 И. Г. Рысс и В. С. Ятлов [40] предложили использовать бифторид натрия. Авторы рекомендуют осуществлять процесс при 373°K в противоточном аппарате с получением в качестве конечного продукта Na_2SiF_6 .

Для регенерации SiF_4 и HF из отходящих газов запатентован [85] способ совместного улавливания этих компонентов на NaF с отдельной десорбцией HF при 623°K, а SiF_4 при 823—973°K.

Другим вариантом осуществления этого процесса является взаимодействие газов, содержащих HF и SiF_4 , с водной суспензией фторидов калия или натрия [93]. Образующиеся кислые фториды и гексафторосиликаты термически разлагают описанным выше способом. Применение фторидов щелочных металлов для аналогичной цели описано в патентах [33а, 106, 112а, 125а].

3. УЛАВЛИВАНИЕ ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА НА ИЗВЕСТНЯКЕ

Поглощение фтористого водорода известняком CaCO_3 исследовалось применительно к газам, выделяющимся при переработке природных фосфатов [83, 89, 95].

Дымовые газы, образующиеся при плавлении $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, содержат фтор преимущественно в виде HF [95]. Предварительные испытания показали, что при исходном содержании 0,5% HF , температуре газа 383°K, времени контакта 0,14 сек и крупности частиц известняка 0,35—0,42 мм достигается 90%-ное поглощение HF [95].

Промышленная отработка процесса извлечения HF проводилась на установке, показанной на рис. 3.6 [89]. Технологические газы, поступающие на установку, предварительно очищались от пыли в циклоне. Содержание HF в газах составляло 0,35—0,70 об. %. Газы пропускали через слой известняка высотой 1220 мм; размер частиц свежего поглотителя составлял 6—38 мм. Удаление газов осуществлялось эжектором.

В процессе улавливания на внешней поверхности кусков поглотителя образуется рыхлый слой CaF_2 , что увеличивает сопротивление прохождению газа и снижает эффективность улавливания HF . Для предотвращения этих нежелательных явлений через каждые 8 ч часть поглотителя (CaCO_3) выгружают из адсорбера, просеивают через сито с размером отверстий 3,3 мм. При этом мелкая фракция (—3,3 мм) содержит 80—95% CaF_2 и является товарным продуктом, близким по составу к коммерческому флюориту; крупную фракцию (+3,3 мм) с содержанием CaF_2 20—40% возвращают в адсорбер. Одновременно в аппарат добавляют свежий CaCO_3 , чтобы восполнить недостаток поглотителя после удаления CaF_2 .

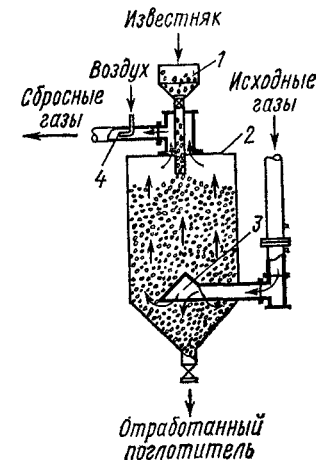


Рис. 3.6. Схема адсорбера для поглощения HF в слое известняка:

1 — бункер; 2 — корпус адсорбера ($D=970$ мм, $H=830$ мм); 3 — газораспределительное устройство; 4 — аэролифт.

Эффективность поглощения HF в слое известняка зависит от следующих основных факторов: типа используемого известняка, циркуляционной загрузки поглотителя, скорости газа, концентрации в нем HF и температуры процесса [89, 95].

Исследовалось влияние рециркуляционной загрузки известняка и скорости прохождения газа через поглотитель на эффективность улавливания HF. Опыты проводили при температуре газа 643°K на входе и 533°K на выходе; каждый эксперимент продолжался 3—8 суток. Установлено, что с повышением рециркуляционной загрузки CaCO_3 с 25 до 188% увеличивается степень очистки газа (с 71 до 96%) и улучшается качество товарного продукта по содержанию CaF_2 . Это обусловлено лучшим отделением частичек CaF_2 от поглотителя и более частым обновлением его поверхности.

С увеличением линейной скорости газа степень улавливания HF снижалась. Показано, что с уменьшением концентрации HF в исходном газовом потоке с 0,58 до 0,035 об. % извлечение его остается на одном уровне (93—95%), но содержание HF в сбросных газах пропорционально снижается (табл. 3.14).

Таблица 3.14

Влияние концентрации HF в исходном газе на его поглощение известняком

Скорость газа, м/сек	Содержание HF, об. %		Степень улавливания HF, %
	вход	выход	
0,16	0,580	0,028	95
0,16	0,175	0,012	93
0,16	0,070	0,004	95
0,16	0,035	0,002	95

Было рассчитано, что при увеличении высоты слоя CaCO_3 с 1220 до 1800 и 2600 мм степень очистки газов от HF может быть увеличена с 95 до 99 и 99,9% соответственно [95].

Влияние различных параметров процесса (температуры, концентрации HF, размера частиц поглотителя, скорости газа) изучено Гильбертом и сотр. [89]. Уменьшение размера частиц известняка с 16,7 до 4,6 мм и повышение температуры газа с 379 до 756°K приводило

к существенному увеличению степени извлечения HF (до 96—99%).

Разработанный способ улавливания HF из газов, образующихся при переработке природных фосфоритов, обладает большими достоинствами, к которым следует отнести простоту технологического процесса, доступность и низкую стоимость поглотителя, отсутствие водных сбросов, возможность использовать продукты регенерации (CaF_2) непосредственно для получения безводного HF или плавиковой кислоты.

4. УЛАВЛИВАНИЕ ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА НА АКТИВИРОВАННОЙ ОКИСИ АЛЮМИНИЯ

Для поглощения HF из сбросных газов можно применять активированную окись алюминия, выпускаемую промышленностью в гранулированном виде [24]. Этот способ очистки газов запатентован французской компанией «Пешинэ» [75]. Для улавливания HF предложено использовать активированную Al_2O_3 с размером частиц 3—12 мм и удельной поверхностью 150—250 м²/г. Улавливание рекомендуется осуществлять при 353—923°K, однако предпочтительнее интервал температур 373—723°K. Процесс должен проводиться в противоточном вертикальном аппарате с подачей газов в нижнюю часть колонки и движением слоя поглотителя сверху вниз.

Способ был испытан в лабораторных условиях с использованием смеси воздуха, HF, паров воды и в производственных условиях применительно к очистке газов, образующихся в электролизных ваннах при получении алюминия. В первом случае газы с концентрацией HF 1 г/м³ и водяного пара 15 г/м³ направляли в цилиндрическую колонку диаметром 40 мм, загруженную на высоту 100 мм активированной окисью алюминия с размером частиц 3 мм и удельной поверхностью 250 м²/г. Содержание влаги в поглотителе составляло 6 мас. %. Газы подавали в нижнюю часть колонки с линейной скоростью 0,03 м/сек; поглощение HF осуществляли при 723°K. Степень улавливания при выбранных условиях составила более 99,7%; содержание HF в сбросных газах не превышало $3,4 \cdot 10^{-4}$ об. %. После 200 ч работы колонки нижний слой поглотителя содержал до 90 мас. % AlF_3 . Во втором случае газы, выделяющиеся при использовании электрохимического способа получения алюминия,

предварительно направляли в камеру для сжигания присутствующих в них углеводородов в избытке кислорода или кислородсодержащего газа при 1073—1273°K. Камера представляла собой металлический цилиндр, футерованный внутри огнеупорным материалом и заполненный на высоту 500 мм спеченной окисью алюминия с размером частиц 10—12 мм. Газообразные продукты сгорания, содержащие 0,1 об. % HF, охлаждали до 773°K и направляли в цилиндрический аппарат диаметром 500 мм, который загружали на высоту 800 мм активированной Al_2O_3 . Гранулы поглотителя имели следующую характеристику: размер 10—12 мм, удельная поверхность 180 м²/г, содержание влаги 2,5%. Газы пропускали через колонку с линейной скоростью 0,07 м/сек; на выходе они содержали не более $4,5 \cdot 10^{-3}$ об. % HF. Уменьшение эффективности очистки с 99,7 до 95,5% по сравнению с лабораторными данными обусловлено, очевидно, увеличением размеров гранул поглотителя и повышением линейной скорости газа.

Необходимо отметить, что активированную окись алюминия можно применять для поглощения HF и при более низких температурах (293—353°K). При указанном режиме содержание HF в сбросных газах не превышает $1 \cdot 10^{-3}$ об. %, но одновременно с HF поглощаются пары воды [75]. Использование активированной Al_2O_3 во фторидных схемах переработки облученного ядерного топлива для поглощения паров воды и контрольной очистки сбросных газов описано в работе [73].

5. ДРУГИЕ СПОСОБЫ УЛАВЛИВАНИЯ ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА И ЧЕТЫРЕХФТОРИСТОГО КРЕМНИЯ

Фтористый водород активно вступает в реакции со многими неорганическими соединениями металлов. Твердые хлориды щелочных металлов взаимодействуют с ним при 323°K, образуя HCl и фториды или гидрофториды, которые могут быть термически разложены с выделением HF [132]. Недостаток способа — образование газообразных хлористых соединений, для улавливания которых требуется дополнительная операция.

Для поглощения HF, содержащегося в небольших количествах в сбросных газах производства алюминия и минеральных удобрений, предложено использовать в качестве поглотителей магниевые-кремниевые минералы [104]. Однако при этом возникают трудности, связанные с извлечением фтора из твердых продуктов регенерации, так как в них содержится сравнительно небольшое количество фтора и они находят ограниченное применение как источник фтора,

Описаны способы извлечения HF с помощью окислов кальция и магния [90, 119]. Реакции окислов с HF протекают до 1873°K практически необратимо с образованием фторидов соответствующих металлов. Окислы кальция и магния применяют для улавливания HF довольно редко, так как для осуществления процесса требуется сравнительно высокая температура. Малая химическая активность этих окислов обусловлена тем, что их обычно получают прокаливанием карбонатов при высокой температуре (1073—1373°K). Более предпочтительна гидроокись кальция, реагирующая с HF уже при комнатной температуре. Широкое распространение в лабораторной и промышленной практике находит химический поглотитель, выпускаемый отечественной промышленностью в виде гранулированного продукта состава: 96% $Ca(OH)_2$ и 4% NaOH [36]. Химический поглотитель известковый (ХПИ) обеспечивает эффективную санитарную очистку вентиляционных и сбросных технологических газов, содержащих небольшие количества HF [5, 37]. При большом содержании HF происходит залипание поглотителя из-за конденсации паров воды и плавиковой кислоты. Достоинством сорбента является возможность улавливания на нем многих кислых газов (SO_2 , CO_2 , HCl и др.) [8].

Известен способ [88] извлечения HF из газовых смесей, образующихся при фторировании углеводородов алифатического ряда путем пропуска их совместно с парами воды через активированный уголь при 353—393°K. При этом достигается полное улавливание HF. Удаление HF из сорбента проводится водой или концентрированной хлористоводородной кислотой.

Для очистки сбросных газов, выделяющихся из печей электролитического восстановления алюминия и содержащих HF, SO_2 , CO , CF_4 , COS и другие углеродистые соединения, предложено [112] обрабатывать их газообразным аммиаком, а образующиеся твердые частицы солей аммония удалять из газового потока с помощью мешочных фильтров. Положительные результаты были получены также при взаимодействии аммиака со сбросными газами в мешочном фильтре, заполненном активированной Al_2O_3 , которая в данном случае используется как поглотитель фтористого водорода и как насадка, обеспечивающая лучший контакт газовых фаз. Указанным способом достигается 99%-ное извлечение HF с содержанием его в выходящих газах не более $1 \cdot 10^{-4}$ мас. %. Регенерация фтора из поглотителя проводится промывкой водой или прокаливанием при 573°K, фторид аммония при этом возгоняется.

Основным достоинством этого способа по сравнению с улавливанием HF на активированной Al_2O_3 или $CaCO_3$ является комплексная очистка от всех агрессивных газов, в том числе и от соединений углерода.

Поглотитель выбирают в каждом конкретном случае в зависимости от количества сбросных газов, их состава, наличия тех или иных поглотителей и их стоимости. При очистке больших объемов газовых потоков, когда требуется не только санитарная очистка газов, но и регенерация фтора, целесообразно использовать дешевые природные минералы (известняк, доломит), Na_2CO_3 и NaF. Процесс может быть осуществлен в вертикальных адсорберах (при использовании гранулированного материала) или в аппаратах кипящего слоя и горизонтальных трубчатых реакторах с перемешиванием (при использовании порошкообразных поглотителей). Преимуществом

этих способов является получение продуктов регенерации в химической форме (CaF_2 , NaF , HF), удобной для дальнейшего использования.

При очистке небольших газовых потоков, когда основная цель состоит в обезвреживании газов, предпочтительно применять натронную известь (ХПИ), активированную окись алюминия и другие поглотители с развитой поверхностью, с тем чтобы при небольших габаритах аппаратов обеспечивалось количественное улавливание HF . Достоинством натронной извести и активированной окиси алюминия как поглотителей является их универсальность (см. разд. 4 и 7 гл. 4 и разд. 5 и 6 гл. 5).

Для улавливания HF или смеси его с SiF_4 предложено использовать увлажненную кальцированную соду [66]. В качестве адсорбера применен многоступенчатый аппарат, который представляет собой четыре установленных один над другим горизонтальных реактора, оборудованных лопастными мешалками. При температуре процесса 343—353°K обеспечивалось 97,3—99,8%-ное поглощение HF и SiF_4 .

ГЛАВА 4

ХЕМОСОРБЦИОННЫЕ И АДСОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ УЛАВЛИВАНИЯ ГЕКСАФТОРИДА УРАНА ИЗ СБРОСНЫХ ГАЗОВ

Большой интерес, проявляемый к разработке методов регенерации гексафторида урана из сбросных газов, обусловлен широким развитием атомной энергетики. Производство твэлов на основе обогащенного урана предопределяет необходимость крупномасштабного производства UF_6 с последующим разделением изотопов урана и превращением UF_6 , обогащенного по изотопу ^{235}U , в тетрафторид и окислы урана [13—15, 23—25, 28]. Во всех этих процессах в связи с высокой стоимостью UF_6 и его токсичностью требуется тщательная очистка от него сбросных газов.

Перспективным направлением в урановой промышленности являются фторидные процессы регенерации облученного урана и отработанных твэлов. При их осуществлении важное значение имеет не только извлечение UF_6 из технологических газов, но и очистка его от фторидов осколочных элементов.

Как известно [8, 22, 24], в промышленных условиях наиболее простым и экономичным способом выделения UF_6 из газовых потоков после фторирования является конденсация. Температура хладагента в конденсаторах на первой стадии равна 255°K, на второй — 225°K. Однако полное извлечение UF_6 указанным способом затруднено из-за наличия в технологических газах избыточного фтора и других неконденсируемых газов (азот, кислород). Давление пара UF_6 над твердой солью при 223°K составляет 0,118 мм рт. ст. [8]. В действительности содержание его в отходящих газах на порядок выше, так как существует значительный перепад температур между стенкой конденсатора и охлаждаемым газом. Более полное извлечение UF_6 путем охлаждения газов с по-

мощью сухого льда (195°K) и жидкого азота (77°K) в некоторых случаях, особенно при производстве сырьевого UF₆, неэкономично.

Многообразие разработанных к настоящему времени методов извлечения UF₆ из отходящих после конденсации газов и из вентиляционных выбросов обусловлено различными требованиями, предъявляемыми в каждом конкретном технологическом процессе, и диктуется чаще всего не экономическими соображениями, хотя роль этого фактора велика, а требованиями санитарии. Предельно допустимая концентрация урана (в растворимой форме) в воздухе рабочей зоны равна 0,015 мг/м³ [16].

На ранней стадии развития урановой промышленности широко использовалось поглощение UF₆ древесным углем и абсорбционные процессы очистки сбросных газов с применением водных или щелочных растворов [75]. Абсорбционные методы не потеряли значения и в настоящее время для тех случаев, когда требуется очистка значительного количества сбросных технологических и вентиляционных газов. Преимуществом абсорбционных установок является большая производительность и сравнительная простота аппаратного оформления, а недостатком — сложность гидрометаллургической переработки большого количества водных растворов и неэкономичность извлечения из них урана [24].

Для очистки небольших газовых потоков широко применяют твердые поглотители — кальцинированную соду, сульфат кальция, окись алюминия [24, 36, 41, 50, 75], что обеспечивает достаточно высокую степень извлечения урана и его концентрирование. Однако химическая переработка отработанных поглотителей с целью извлечения урана также является дорогостоящей операцией.

Наиболее перспективны методы очистки сбросных газов, обеспечивающие возврат UF₆ в технологический цикл. Разработан эффективный способ улавливания UF₆ на тетрафториде, являющемся исходным сырьем. Продукты улавливания, представляющие промежуточные фториды U₄F₁₇ и U₂F₉, могут быть без дополнительных затрат на извлечение урана направлены в реакторы фторирования для получения UF₆ [22, 24, 75].

В последнее десятилетие внимание исследователей направлено на физико-химическое обоснование и разработку метода извлечения UF₆ с помощью твердых фто-

ридов (методы основаны на реакциях комплексообразования). Применение фтористых сорбентов обеспечивает не только извлечение и возврат UF₆, но и при необходимости очистку его от примесей летучих фторидов [14, 26, 38, 49, 85]. В зависимости от количества газов, подлежащих очистке, фтористые сорбенты используются в гранулированном или порошкообразном виде. Соответственно меняется и аппаратное оформление процесса улавливания.

Ниже дана характеристика наиболее важных из описанных в литературе способов извлечения UF₆ из сбросных газов.

1. УЛАВЛИВАНИЕ ГЕКСАФТОРИДА УРАНА НА ФТОРИДАХ МЕТАЛЛОВ

Взаимодействие гексафторида урана с фторидами щелочных металлов

Фторид лития. Согласно результатам исследований Мартина и др. [61, 62], LiF при 20°C, давлении 70 мм рт. ст. и продолжительности опыта 48 ч не поглощает гексафторид урана. По-видимому, эти данные ошибочны, так как другие исследователи [44] при аналогичных условиях наблюдали поглощение UF₆ фторидом лития в количестве 0,19 г/г.

Пека [71] нашел, что в интервале температур 130—248°C, давлении UF₆ 1 ата и продолжительности опыта 24 ч происходит заметное (до 0,108 г/г) поглощение UF₆ фторидом лития, имеющего удельную поверхность 1,77 м²/г (табл. 4.1).

Таблица 4.1

Влияние температуры на поглощение UF₆ фторидом лития

t, °C	83	130	190	205	248	263
Емкость, гUF ₆ /гLiF	—	0,04	0,105	0,108	0,088	—

Автор объясняет этот факт физической сорбцией и взаимодействием с LiOH, присутствующей в виде примеси. Химическая инертность LiF к UF₆ была использована Кацем и Казерсом [54] для разделения гексафторидов

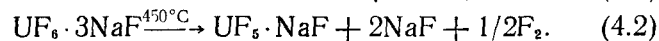
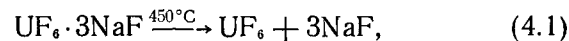
урана и плутония; пропускание смеси газов при 300 °С через слой гранул LiF с удельной поверхностью 1—3 м²/г приводило к избирательной сорбции гексафторида плутония. Гексафторид урана при этом не поглощался.

Некоторая противоречивость данных, приведенных разными авторами, объясняется различием в проведении эксперимента, так как количество поглощаемого фторидом лития UF₆ зависит от удельной поверхности и размера частиц LiF, давления UF₆, температуры и продолжительности процесса. Количество сорбированного UF₆ может быть значительно уменьшено путем продувки реактора инертным газом или вакуумной откачкой. Удаление UF₆ с поверхности LiF при давлении 1—2 мм рт. ст., практически заканчивается за 20 мин. Недесорбированный уран характеризует величину необратимой сорбции, значение которой сильно зависит от удельной поверхности LiF. При увеличении удельной поверхности LiF от 1—2 до 13 м²/г количество необратимо сорбированного UF₆ возрастает с 0,002—0,007 до 0,009—0,028 г/г. При этом примерно 50% урана находится в восстановленной форме — возможно, в виде соединения UF₅·LiF, свойства которого описаны в работах [42, 74, 81].

Фторид натрия. О взаимодействии UF₆ с NaF впервые сообщили Руфф и Хайнцельман [84]. Они не изучили состав образующейся соли, а лишь отметили, что она имеет желтый цвет. Эту реакцию подробно исследовали Мартин и сотр. [61, 62]. Они установили, что UF₆ еще координационно не насыщен и дает с NaF соединение высшего порядка, в котором уран играет роль центрального атома. При взаимодействии чистого UF₆ ($P = 70$ мм рт. ст.), свободного от HF, с порошком NaF при 20, 120 и 200 °С и продолжительности опыта 2 суток были получены соответственно соединения UF₆·3,8NaF, UF₆·3,1NaF и UF₆·2,9NaF.

При более детальном изучении свойств комплекса UF₆·3NaF Мартин и сотр. установили, что он легко гидролизует на воздухе с образованием UO₂F₂ и HF, т. е. ведет себя как чистый UF₆. Термическое разложение комплексного соединения при 120 °С не сопровождается заметной диссоциацией, а при 200 °С и выше происходит выделение фтора. Разложение соли при 450 °С приводит к отщеплению UF₆ и фтора, твердый остаток содержит примерно равное количество U (IV) и U (VI) и имеет

белый цвет. Процесс термического разложения описывается реакциями



Казерс с сотр. [38, 39], исследуя взаимодействие UF₆ с NaF, подтвердили состав соли UF₆·3NaF, определенный Мартином. При использовании тонкоизмельченного NaF (—325 меш, удельная поверхность 1,06—1,11 м²/г) продукты реакции в отдельных опытах имели состав UF₆·2,5NaF. Авторы показали, что реакция между NaF, UF₆ и комплексом UF₆·3NaF является равновесной. Давление разложения измеряли динамическим методом; результаты измерений описываются следующим уравнением

$$\lg P_{\text{мм}} = 10,88 - \frac{5090}{T}, \quad (4.3)$$

где $P_{\text{мм}}$ — давление диссоциации, мм рт. ст.; T — абсолютная температура, °К.

Давление UF₆ при 100 и 25 °С соответственно равно $1,7 \cdot 10^{-3}$ и $6,3 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст. (табл. 4.2), что создает идеальные предпосылки для осуществления процесса извлечения его из сбросных технологических газов с помощью NaF.

Таблица 4.2

Давление пара UF₆ над UF₆·3NaF

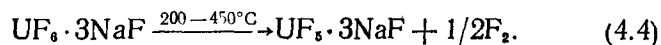
$t, ^\circ\text{C}$	25	100	150	235	275	300	363
$P, \text{ мм рт. ст.}$	$6,3 \cdot 10^{-7}*$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	0,12	7,6	38,9	100	760*

* Получено экстраполяцией

На основании полученных результатов рекомендовано осуществлять процесс сорбции при 100 °С, а десорбции — при 400 °С.

Авторы работы [39] уточнили химизм разложения UF₆·3NaF, предложенный Мартином с сотр. [62], пока-

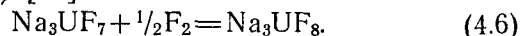
зав, что восстановление урана в комплексной соли идет без образования свободного NaF:



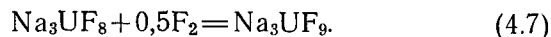
При 550°C происходит дополнительное отщепление элементарного фтора с образованием соли зеленого цвета, что можно объяснить протеканием реакции



При фторировании комплексной соли U (IV) фтором при 390—400°C в течение 1 ч в продуктах реакции содержалось 97% U (V) [83]:



При взаимодействии Na_3UF_8 с фтором при 300—450°C происходит фторирование этой соли с образованием Na_3UF_9 по уравнению (4.7) и разложение последней по уравнению (4.1):



Скорость фторирования сильно зависит от температуры: при 450°C она на порядок выше, чем при 300°C. Если процесс разложения комплексной соли фторидов U (VI) и натрия осуществлять в среде фтора, то восстановление урана не наблюдается и десорбция UF_6 проходит нацело благодаря смещению реакций (4.4) и (4.5) в противоположную сторону.

Новая трактовка химизма сорбции UF_6 на NaF была дана в работе [44], авторы которой путем измерения степени изотопного обмена F^{18} , входящего в состав NaF или UF_6 , доказали образование в качестве конечного продукта реакции нового соединения — $\text{UF}_6 \cdot 2\text{NaF}$ (октофтороураноната натрия).

Образование $\text{UF}_6 \cdot 2\text{NaF}$ было подтверждено Кацем [52], который для синтеза этого соединения применил химически активную форму NaF. С этой целью NaF, имеющий удельную поверхность 1 м²/г и объемную плотность 1,5 г/см³, обрабатывали при 25—50°C газообразным HF до образования соединения NaF·4HF. Последний разлагали при 250°C до полного удаления HF. Полученный NaF имел удельную поверхность 7 м²/г и объемную плотность 0,5 г/см³.

Синтез $\text{UF}_6 \cdot 2\text{NaF}$ осуществляли в течение 24 ч при температуре 100—200°C и избыточном давлении UF_6

110—120 мм рт. ст. Кац [52] утверждает, что никаких промежуточных соединений между NaF и $\text{UF}_6 \cdot 2\text{NaF}$ обнаружено не было.

Давление пара, измеренное над комплексом $\text{UF}_6 \cdot 2\text{NaF}$ статическим способом в интервале температур 218—325°C [52], описывается уравнением

$$\lg P_{\text{мм}} = 9,25 \pm 0,02 - \frac{4180}{T}. \quad (4.8)$$

Экспериментальные значения давления пара UF_6 над $\text{UF}_6 \cdot 2\text{NaF}$ приведены в табл. 4.3.

Таблица 4.3
Давление пара UF_6 над $\text{UF}_6 \cdot 2\text{NaF}$

<i>t</i> , °C	218	235	247	260	274	291	299	303	322,5	325	325,5	383
<i>P</i> , мм рт. ст.	6	10	17	24,5	40	70	84	97	173	188	194	760*

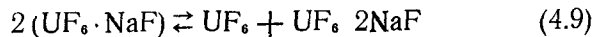
* Получено экстраполяцией.

Хотя энтальпия разложения ($19,1 \pm 0,2$ ккал/моль UF_6) при этом оказалась ниже определенной Казерсом [38, 39], часть экспериментальных значений давления UF_6 над комплексом совпала с его измерениями. Это дало основание Кацу считать, что Казерс изучил также соединение $\text{UF}_6 \cdot 2\text{NaF}$.

С применением химически активной формы NaF удалось синтезировать новое соединение — NaUF_7 (гептафтороуранонат натрия) [33, 51]. Это соединение готовили следующим способом [51]. Исходный NaF сначала обрабатывали фтористым водородом, как описано выше, а затем гексафторидом урана с получением $\text{UF}_6 \cdot 2\text{NaF}$. Последний разлагали при 350°C и низком давлении и обрабатывали фтором при той же температуре для удаления следов урана. Поверхность приготовленного таким способом образца практически не отличалась от поверхности, полученной обработкой только фтористым водородом [52].

Сорбция UF_6 на NaF, приготовленном указанным способом, протекала с большой скоростью. При 60—80°C в качестве конечного продукта получен NaUF_7 . По дан-

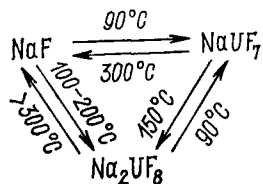
ным измерений давления пара UF_6 над этим комплексом ($t=69\div125^\circ\text{C}$) была определена энтальпия разложения ($\Delta H=15,9$ ккал/моль). Равновесное давление для реакции



описывается уравнением

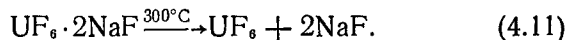
$$\lg P_{\text{мм}} = 11,06 \pm 0,02 - \frac{3480}{T}. \quad (4.10)$$

Обратимость реакций в изучаемой системе характеризуется следующей схемой [33]:



Окто- и гептафтороуранонаты натрия были синтезированы также Мальмом и сотр. [60], которые осуществляли реакцию UF_6 с NaF , суспензированным во фторуглероде состава C_7F_{16} .

Термическая диссоциация NaUF_7 по реакции (4.9) осуществлялась в вакууме; давление пара UF_6 при 100°C составило 35 мм рт. ст., что близко к значению 43 мм рт. ст., рассчитанному по уравнению (4.10). Разложение $\text{UF}_6 \cdot 2\text{NaF}$ на исходные вещества протекало при 300°C по реакции



Несмотря на значительную изученность реакций взаимодействия UF_6 с NaF и термического разложения образующихся комплексных солей, до последнего времени остался не вполне выясненным вопрос: является ли комплекс $\text{UF}_6 \cdot 3\text{NaF}$ индивидуальным соединением или это продукт неполного реагирования исходных веществ, т. е. смесь $\text{UF}_6 \cdot 2\text{NaF}$ и невступившего в реакцию NaF . По этому вопросу имеется две противоположные точки зрения: одни авторы [44, 52, 60, 66] считают, что соединение $\text{UF}_6 \cdot 3\text{NaF}$ не существует, другие — [10, 38, 39, 61, 62, 71, 84] экспериментально подтверждают его наличие.

Пека [71—73] полагает, что образование того или иного комплексного соединения в значительной мере

определяется температурой реакции и давлением UF_6 . При 80°C , давлении UF_6 760 мм рт. ст. и продолжительности опыта 24 ч в качестве конечного продукта он получил соль состава $\text{UF}_6 \cdot 3\text{NaF}$. В интервале температур $120\text{—}200^\circ\text{C}$ при прочих равных условиях конечное соединение имело формальный состав $\text{UF}_6 \cdot (2,24\text{—}2,47) \text{NaF}$. При этом псевдоравновесное состояние достигалось за

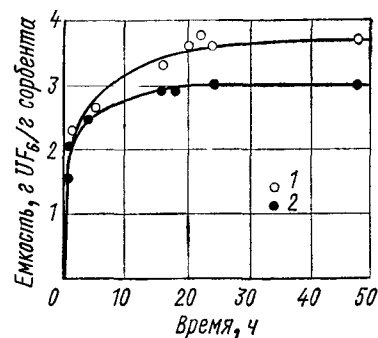


Рис 4.1 Зависимость емкости NaF и KF от продолжительности опыта.

1 — NaF ($120\text{—}200^\circ\text{C}$),
2 — KF ($120\text{—}200^\circ\text{C}$)

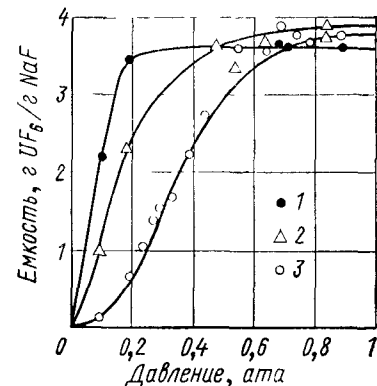
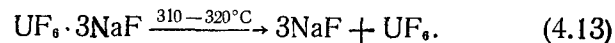
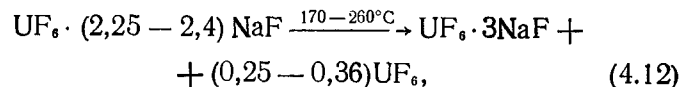


Рис 4.2 Изотермы сорбции UF_6 на NaF при 140°C (1), 160°C (2) и 180°C (3)

24 ч (рис. 4.1). Автор считает, что в данном случае образуются не индивидуальные соединения, а смесь двух комплексов — $\text{UF}_6 \cdot 3\text{NaF}$ и $\text{UF}_6 \cdot 2\text{NaF}$.

Влияние давления UF_6 ($0,1\text{—}1,0$ ата) на состав образующихся соединений было изучено в интервале температур $140\text{—}180^\circ\text{C}$ (рис. 4.2).

Автор [71] утверждает, что на основании выполненного им дифференциального термического и термогравиметрического анализа термическую диссоциацию соли $\text{UF}_6 \cdot (2,25\text{—}2,4) \text{NaF}$ можно описать уравнениями



Пека [73] определил давление пара над $\text{UF}_6 \cdot 2\text{NaF}$ в интервале $100\text{—}150^\circ\text{C}$ динамическим способом

(табл. 4.4); полученные результаты соответствуют уравнению

$$\lg P_{\text{мм}} = 9,62 - 4221/T. \quad (4.14)$$

Значение ΔH , вычисленное по уравнению Клаузиуса—Клапейрона, составляет 19,3 ккал/моль.

Таблица 4.4

Давление пара UF_6 над $\text{UF}_6 \cdot 2\text{NaF}$

$t, ^\circ\text{C}$	25	100	150	353
$P, \text{ мм рт. ст.}$	$1,3 \cdot 10^{-5}^*$	$2 \cdot 10^{-2}$	0,44	760*

* Получено экстраполяцией.

Противоречивое объяснение различных стадий взаимодействия UF_6 с NaF и термического разложения образующихся комплексных солей связано в основном с тем, что большинство исследователей не идентифицировали продукты синтеза, а состав солей определяли лишь весовым и химическим методами анализа.

Для уточнения характера реакций, протекающих в системе UF_6 — NaF , были проведены дополнительные исследования. В качестве исходного продукта применяли NaF с развитой поверхностью (более $7,7 \text{ м}^2/\text{г}$), который получали разложением $\text{NaF} \cdot \text{HF}$, $\text{UF}_6 \cdot n\text{NaF}$ и $\text{UF}_5 \cdot n\text{NaF}$ ($n=2 \div 3$) при 300 — 400°C в среде фтора. Наиболее реакционноспособным оказался NaF , приготовленный фторированием соли состава $\text{UF}_5 \cdot n\text{NaF}$.

Синтез соли состава $\text{UF}_6 \cdot 2\text{NaF}$ осуществляли при 170 — 200°C , давлении UF_6 80 мм рт. ст. и продолжительности опыта 5 ч и более. Комплексную соль состава $\text{UF}_6 \cdot \text{NaF}$ получали при 20°C , давлении UF_6 80 мм рт. ст. и продолжительности опыта более 6 ч. Рентгенографический анализ этих солей проводили на аппарате ДРОН-1,5 с излучением от медного антикатада. Рентгенометрические константы кристаллов гепта- и октофторураноната натрия приведены в табл. 4.5

Вычисленные параметры тетрагональной решетки ($a=5,26 \text{ \AA}$, $c=11,20 \text{ \AA}$) соли состава $\text{UF}_6 \cdot 2\text{NaF}$, синтезированной в газовой фазе, совпадают с параметрами

решетки этой соли, приготовленной Мальмом [60] в расплаве UF_6 ($a=5,27 \text{ \AA}$, $c=11,20 \text{ \AA}$).

Был выполнен рентгенографический анализ солей в области составов $\text{UF}_6 \cdot 2,5\text{NaF}$ — $\text{UF}_6 \cdot 3,5\text{NaF}$, которые были синтезированы с использованием малоактивной формы NaF . Структура всех изученных образцов солей

Таблица 4.5

Рентгенометрические константы фторуранонатов натрия

$\text{UF}_6 \cdot 2\text{NaF}$		$\text{UF}_6 \cdot \text{NaF}$		$\text{UF}_5 \cdot 2\text{NaF}$		$\text{UF}_5 \cdot \text{NaF}$	
$I_{\text{от}}$	d/n	$I_{\text{от}}$	d/n	$I_{\text{от}}$	d/n	$I_{\text{от}}$	d/n
3	5,61	3	5,07	3	5,42	6	4,80
8	4,77	4	4,96	6	4,87	8	3,01
9	3,72	9	3,97	3	3,86	10	2,57
5	3,10	7	3,91	10	3,14	6	2,13
7	3,04	7	3,22	4	3,01	4	1,950
1	2,81	5	2,70	2	2,72	10	1,908
2	2,63	3	2,41	3	2,47	5	1,744
3	2,35	4	2,34	4	2,38	4	1,645
5	2,30	3	2,20	3	2,22	2	1,511
4	2,24	4	2,06	4	2,02	3	1,446
3	2,06	5	1,961	8	1,926	3	1,426
6	1,990	3	1,853	2	1,819		
3	1,916	3	1,814	2	1,795		
3	1,856	2	1,790	2	1,728		
2	1,762						

Примечание: $I_{\text{от}}$ — относительная интенсивность по десятибалльной шкале, d — межплоскостное расстояние, n — порядок отражения.

совпала со структурой соли состава $\text{UF}_6 \cdot 2\text{NaF}$; линий, отвечающих свободному NaF , не обнаружено. Такое совпадение кристаллической структуры можно объяснить наличием области гомогенности у кристаллов различного состава, однако это предположение было отклонено, так как при изменении мольного отношения NaF/UF_6 от 2,0 до 3,5 параметры решетки практически не менялись (a изменялось от 5,28 до 5,25 \AA , c — от 11,17 до 11,23 \AA).

Проведен рентгенографический анализ солей в области составов $\text{UF}_6 \cdot 2,5\text{NaF}$ — $\text{UF}_6 \cdot 5,0\text{NaF}$, которые готовили смешением соли состава $\text{UF}_6 \cdot 2,5\text{NaF}$ с различным коли-

чеством порошка NaF. При этом линии, отвечающие NaF, обнаруживались на дифрактограмме только при анализе соли состава $UF_6 \cdot 5NaF$. Линии NaF в других образцах не обнаружены из-за низкого коэффициента поглощения NaF по сравнению с солью урана и совпадения наиболее интенсивной линии NaF с одной из линий дифрактограммы октофтороураноната натрия.

На основании этих данных был сделан вывод, что соли состава $UF_6 \cdot nNaF$ (n равно 2,5; 3 и 3,5), структура которых совпадает со структурой соли состава $UF_6 \cdot 2NaF$, представляют собой смесь этой соли с непрореагировавшим NaF.

Были воспроизведены некоторые опыты Пеки, описанные в работах [70—73]; синтез солей осуществляли при 80—100°C и давлении UF_6 80—400 мм рт. ст. Полученные соли отвечали составу $UF_6 \cdot (2,1 \div 2,5)NaF$. Рентгенофазовый анализ показал наличие во всех образцах двух фаз, отвечающих составам $UF_6 \cdot 2NaF$ и $UF_6 \cdot NaF$. Непрореагировавший NaF, который, по расчету, должен содержаться в образцах, не был обнаружен на дифрактограмме по указанной выше причине. Наличие фазы $UF_6 \cdot NaF$ в продуктах реакции, которые синтезировал Пека, приводило к ее разложению при температуре 170°C и выше, которое он ошибочно принял за термическую диссоциацию соли $UF_6 \cdot 2NaF$ до $UF_6 \cdot 3NaF$. Чтобы исключить возможность образования гептафтороураноната натрия, нужно чтобы давление UF_6 в газовой смеси не превышало его парциального давления над этой солью при выбранной температуре процесса (см. табл. 4.6).

Синтезированная Н. С. Николаевым и др. [10] соль состава $Na_3U_2F_9$, очевидно, также представляет собой смесь солей состава $UF_6 \cdot NaF$ и $UF_6 \cdot 2NaF$, что находится в согласии со значениями эндоэффектов (158 и 265°C) на термогравиграмме разложения.

Таким образом, вполне определенно можно утверждать, что существуют лишь два соединения UF_6 с NaF — гепта- и октофтороуранонат натрия.

Учитывая, что приведенные в литературе значения упругости пара над солью состава $UF_6 \cdot 3NaF$ [39] и $UF_6 \cdot 2NaF$ [52] весьма близки и характеризуют термическую устойчивость комплексного соединения — октофтороураноната натрия, целесообразно в дальнейшем пользоваться обобщенным уравнением, полученным путем

обработки результатов обеих работ [39, 52] с применением способа наименьших квадратов:

$$\lg P_{\text{мм}} = 10,99 \pm 0,17 - \frac{5130 \pm 33}{T} \quad T = 373,2 - 598,7^\circ\text{K} \quad (4.15)$$

$\Delta H = 23,5$ ккал/моль. Температура, при которой давление пара UF_6 достигает 760 мм рт. ст., равна 360°C.

Была измерена упругость диссоциации гептафтороураноната натрия статическим способом в интервале температур 20—155°C (табл. 4.6).

Таблица 4.6
Давление пара UF_6 над $UF_6 \cdot NaF$

$t, ^\circ\text{C}$	20	40	43	60	75	95	110	140	155	205
$P, \text{мм рт. ст.}$	2	6	8,8	16,5	33	59	114	266	330	760*

* Расчетное значение.

Обработка экспериментальных данных дает логарифмическую зависимость

$$\lg P_{\text{мм}} = 7,41 - \frac{2066}{T}, \quad (4.16)$$

$$\Delta H = 9,4 \text{ ккал/моль.}$$

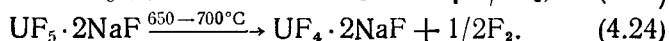
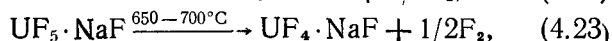
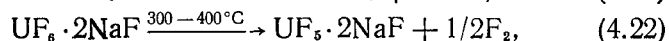
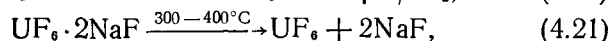
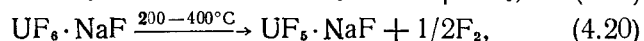
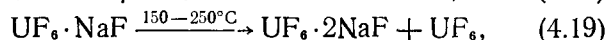
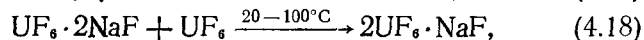
Для синтеза комплексной соли $UF_5 \cdot 2NaF$ были использованы два способа: по одному из них многократно чередовали стадии сорбции — десорбции UF_6 (18 циклов); другой способ заключался в термическом разложении соли состава $UF_6 \cdot 2NaF$ в потоке 100%-ного UF_6 при 270°C и продолжительности опыта 5,5 ч. Кристаллы синтезированной соли белого цвета имели плотность 4,59 г/см³ и тетрагональную структуру с параметрами ячейки $a = 5,46 \text{ \AA}$ и $c = 10,92 \text{ \AA}$. При термическом разложении соли, отвечающей химическому составу $UF_6 \cdot (2,5 \div 3)NaF$, конечный продукт имел состав $UF_5 \cdot (2,5 \div 3)NaF$ и ту же структуру, что и соль состава $UF_5 \cdot 2NaF$. Линий, отвечающих свободному NaF, на дифрактограмме не замечено, очевидно, из-за низкой чувствительности анализа к этому соединению. Однако не исключена возможность образования области гомогенности кристаллов у соли $UF_5 \cdot (2 \div 3)NaF$ по аналогии с соединением переменного состава $UF_4 \cdot (2,45 \div 3)NaF$,

тем более что комплексные соли U (V) и U (IV) оказались изоструктурными.

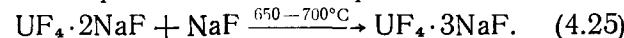
Если многократному чередованию стадий сорбции — десорбции (28 циклов) подвергали соль состава $UF_6 \cdot NaF$, то конечный продукт реакции имел состав $UF_5 \cdot NaF$, а кристаллы этой соли — тетрагональную структуру с параметрами ячейки $a = 7,01 \text{ \AA}$ и $c = 8,31 \text{ \AA}$.

Синтез комплексных солей U (IV) осуществляли в интервале температур $650\text{—}700^\circ\text{C}$. При рентгенографическом анализе кристаллов зеленого цвета, которые имели химический состав $UF_4 \cdot 2NaF$, идентифицирована фаза $\beta_2 = UF_4 \cdot 2NaF$ ($a = 5,93 \text{ \AA}$; $c = 3,75 \text{ \AA}$), описанная Захариазеном [8, 96]. При анализе соли, отвечающей химическому составу $UF_4 \cdot (2,5 \div 3)NaF$, обнаружена фаза, параметры решетки которой изменяются в следующих пределах: a — от 5,448 до 5,503 \AA , c — от 10,896 до 11,006 \AA ; они указаны Захариазеном для кристаллов $UF_4 \cdot (2,45 \div 3)NaF$, полученных способом сплавления UF_4 и NaF . При рентгенографическом анализе соли состава $UF_4 \cdot (2,4 \div 2,8)NaF$ в продуктах термического разложения найдены две фазы: $\beta_2 = UF_4 \cdot 2NaF$ и $UF_4 \cdot 3NaF$. Следовательно, фазовый состав соли U (IV) зависит не только от химического состава исходной соли U (V), но и от условий проведения эксперимента (температуры разложения, скорости охлаждения и т. д.).

Рентгенографические исследования в совокупности с химическим и весовым способами анализа позволили уточнить протекание процессов взаимодействия UF_6 с NaF и термического разложения образующихся комплексных солей, которые представлены следующими реакциями:



При наличии в исходных продуктах свободного NaF при $650\text{—}700^\circ\text{C}$ протекает побочная реакция



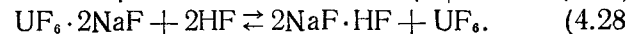
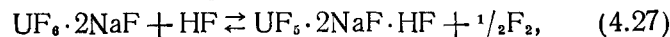
Если сравнить условия образования и термического разложения комплексных соединений NaF с UF_6 и HF (см. гл. 3), то оказывается, что они идентичны. При совместном присутствии в газах UF_6 и HF при $80\text{—}200^\circ\text{C}$ наблюдается образование смеси комплексных соединений $NaF \cdot HF$ и $UF_6 \cdot 2NaF$. Следовательно, наличие HF в газах будет приводить к уменьшению емкости NaF по UF_6 .

При реагировании UF_6 с $NaF \cdot HF$ новые химические соединения не образуются. При 25°C на 1 г $NaF \cdot HF$ физически сорбируется до 0,5 г UF_6 ; теплота сорбции равна 1,8 ккал/моль. Путем вакуумной откачки при $50\text{—}100^\circ\text{C}$ практически весь UF_6 удаляется с поверхности бифторида натрия.

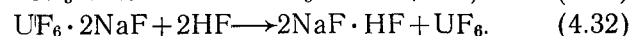
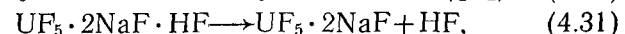
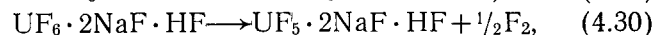
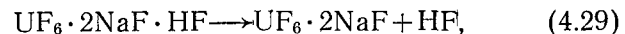
Согласно Кацу, взаимодействие газообразного HF с $UF_6 \cdot 2NaF$ сопровождается образованием тройной комплексной соли:



При более детальном изучении процесса взаимодействия HF с $UF_6 \cdot 2NaF$ было замечено одновременное протекание побочных реакций:



Комплексная соль U (VI) термически неустойчива и разлагается по сложной схеме с образованием $NaF \cdot HF$ и $UF_6 \cdot 2NaF$ в твердой фазе и F_2 , HF , UF_6 — в газовой фазе:



Давление пара над разлагаемым комплексом в интервале температур $20\text{—}140^\circ\text{C}$ можно определить по уравнению

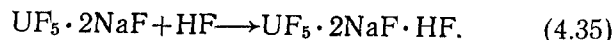
$$\lg P_{\text{mm}} = 8,16 - \frac{2255}{T}, \quad (4.33)$$

$$\Delta H = 10,3 \text{ ккал/моль.}$$

Если разложение проводить в среде фтора ($P = 50$ мм рт. ст.), реакция (4.30) подавляется и давление диссоциации тройного комплекса $UF_6 \cdot 2NaF \cdot HF$ по реакции (4.29) рассчитывается по уравнению

$$\lg P_{мм} = 5,49 - \frac{1460}{T}. \quad (4.34)$$

Образование тройного комплекса U(V) наблюдается при действии газообразным HF на $UF_5 \cdot 2NaF$ при 20—80°C:



Теплота диссоциации синтезированного соединения равна 10,5 ккал/моль, давление HF над ним в интервале 20—140°C можно определить по уравнению

$$\lg P_{мм} = 8,64 - \frac{2280}{T}. \quad (4.36)$$

Таким образом, наличие в газах HF вызывает побочные реакции, которые могут усложнить процесс извлечения UF_6 на NaF.

Фторид калия. Взаимодействие UF_6 с KF качественно описано Руффом и сотр. [84], которые наблюдали образование двойной соли желтого цвета.

Мартин, Альберс и Дуст [62], исследуя эту реакцию при 67°C и давлении UF_6 70 и 1200 мм рт. ст., получили в качестве конечного продукта соединение, близкое по составу к $UF_6 \cdot 1,5KF$. Наличие примеси HF в используемом UF_6 не сказывалось на количестве присоединенного UF_6 . Образующийся комплекс не разлагался до 120°C. При 450°C происходило отщепление UF_6 и фтора от соли состава $UF_6 \cdot 1,5KF$ с одновременным восстановлением урана до пентавалентного состояния. Продукты разложения имели оплавленный вид. Авторы не сообщают о количестве выделенного UF_6 , но приведенные результаты химического анализа указывают на изменение мольного отношения K : U с 1,5 до 3, т. е. в процессе термического разложения выделилось примерно 50% связанного UF_6 . Образование комплексной соли KF с UF_6 было поставлено под сомнение Шефтом и сотр. [44], которые применили для исследований метод изотопного обмена ^{18}F . По другим данным [8], чистый UF_6 не дает устойчивого продукта присоединения с KF, но при наличии в системе HF образуются стабильные тройные соединения.

Дальнейшие исследования [33, 60, 71] подтвердили образование химических соединений в системе KF— UF_6 . Пека [71] установил, что насыщение KF (удельная поверхность 0,6 м²/г) гексафторидом урана до равновесного состояния, как и в случае с NaF, заканчивается за 24 ч (см. рис. 4.1). Он изучил влияние температуры на состав образующегося соединения при давлении UF_6 760 мм рт. ст. и продолжительности экспозиции 24 ч (табл. 4.7).

Таблица 4.7

Влияние температуры на присоединение гексафторида урана к фториду калия

$t, ^\circ C$	80	100	120	140	160	200
Емкость, г UF_6 /г KF	2,01	2,48	3,04	3,10	3,02	3,05
Состав соединения	$UF_6 \cdot 3KF$	$UF_6 \cdot 2,5KF$	$UF_6 \cdot 2,5KF$	$UF_6 \cdot 2KF$	$UF_6 \cdot 2KF$	$UF_6 \cdot 2KF$

Из экспериментальных данных видно, что в зависимости от температуры образуются соединения $UF_6 \cdot 3KF$, $UF_6 \cdot 2,5KF$ или $UF_6 \cdot 2KF$.

Влияние давления UF_6 на присоединение его к KF показано на рис. 4.3.

Мальм и сотр. [60], исследуя взаимодействие UF_6 с KF, суспензированным во фторуглероде состава C_7F_{16} , синтезировали гепта- и октофтороуранонат калия (KUF_7 и K_2UF_8). Исследование термической устойчивости KUF_7 показало, что при 100°C в вакууме происходит отщепление UF_6 .

При помощи термогравиметрического анализа найдено, что K_2UF_8 также в незначительной степени выделяет UF_6 при 180°C [71]. При дальнейшем повышении температуры UF_6 не образуется, но при 300—550°C выделяется фтор;

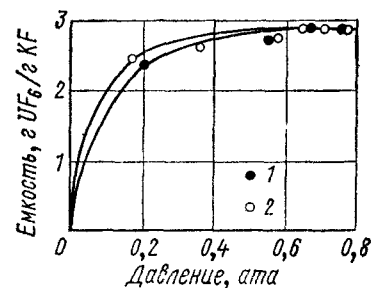


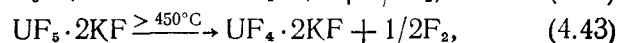
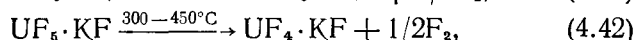
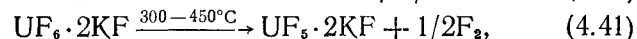
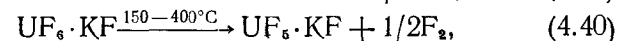
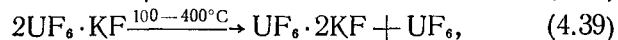
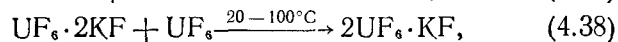
Рис. 4.3 Изотермы сорбции UF_6 на KF при 150°C (1) и 180°C (2).

при этом уран восстанавливается до пяти- и четырехвалентного состояния.

Н. С. Николаев и А. Т. Садикова [10], используя термогравиметрический способ анализа, получили несколько иные результаты, чем Мальм и сотр. При разложении KUF₇, синтезированного в расплаве UF₆ при температуре выше 200°C, на термограмме отмечены эндозффекты при 240, 315 и 480°C, первый из которых соответствует выделению UF₆ и образованию UF₆·1,5KF, второй — выделению фтора и образованию KUF₆, а третий — выделению фтора и образованию KUF₅. Свойства двух последних солей описаны в работах [43, 74].

Таким образом, по данным различным исследователей, при взаимодействии KF с UF₆ образуются соединения с мольным отношением реагирующих веществ, равным 3; 2,5; 2; 1,5 и 1. Наиболее достоверны данные Мальма [60], согласно которым конечными продуктами реакции являются K₂UF₈ и KUF₇. Другие соединения представляют смесь этих двух солей или смесь K₂UF₈ и непрореагировавшего KF.

По аналогии с детально изученными реакциями в системе UF₆—NaF и с учетом результатов термогравиметрических исследований разложения солей калия реакции в системе KF—UF₆ можно представить в виде



Приведенные реакции обратимы. Описан способ получения UF₆ из солей типа UF₄·2KF путем фторирования при 200—400°C [89].

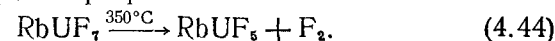
С практической точки зрения важно, что выделение UF₆ наблюдается только при термическом разложении KUF₇, причем скорость реакции (4.39), сопровождающейся десорбцией UF₆, соизмерима со скоростью реакции (4.40), при которой U(VI) восстанавливается до U(V) с выделением фтора.

Учитывая, что синтез KUF₇ происходит лишь в специфических условиях (длительная выдержка, реакция в жидких средах), а при обычных условиях образуется октофтороуранонат калия, разлагающийся с выделением фтора, KF целесообразно использовать для извлечения UF₆ из сбросных газов.

Фторид рубидия. Мартин и сотр. [62] изучили взаимодействие RbF с UF₆ при 67°C и продолжительности контакта 14 суток. Соединения состава UF₆·2,8RbF и UF₆·2,4RbF были синтезированы соответственно при давлениях UF₆ 70 и 1200 мм рт. ст. Образующиеся соли имеют лимонно-желтый цвет.

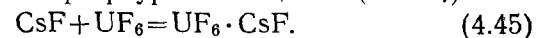
И. В. Тананаев и др. [27] описали получение гепта- и октофтороураноната рубидия при взаимодействии растворов UF₆ и RbF. В качестве растворителей рекомендованы трифторид хлора и пентафторид иода. Н. С. Николаев и А. Т. Садикова [10] синтезировали RbUF₇ в результате реакции порошка RbF с расплавом UF₆ при температуре выше 200°C. В работе [33] наблюдалось образование соединения состава UF₆·1,7RbF. Очевидно, в системе RbF—UF₆ образуются два соединения с общей формулой UF₆·nRbF, где n=1 и 2; соли аналогичного состава известны для U(IV) [10, 57].

Н. С. Николаев и А. Т. Садикова исследовали термическую устойчивость гептафтороураноната рубидия термогравиметрическим способом. Показано, что при 350°C наблюдается восстановление U(VI) до U(IV) с выделением элементарного фтора:



Выделения UF₆ при разложении RbUF₇ не замечено. Соединение RbUF₆, синтезированное путем сплавления UF₅ и RbF [74], не обнаружено в продуктах разложения RbUF₇.

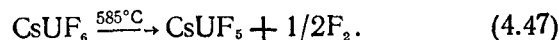
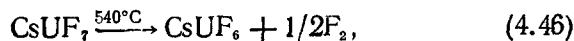
Фторид цезия. Возможность образования комплексных соединений CsF с UF₆ впервые была показана Н. С. Николаевым и В. Ф. Суховерховым [11]. Для осуществления этой реакции авторы использовали растворы UF₆ и CsF в ClF₃ и получили в качестве конечного продукта реакции гептафтороуранонат цезия (CsUF₇):



Это же соединение было синтезировано Н. С. Николаевым, А. Т. Садиковой и Г. Г. Садиковым [10, 21] путем выделения его из раствора CsF в жидком UF₆.

при 200—250 °С. CsUF₇ — мелкокристаллический порошок желтого цвета, труднорастворимый в воде, на воздухе гидролизуется с выделением HF. Получены две модификации этой соли: при 200—220 °С выделены кристаллы с кубической структурой ($a=5,51\pm0,01$ Å, плотность 5,05 г/см³); при 240—250 °С выделены кристаллы с тетрагональной структурой ($a=5,48$ Å, $c=5,33$ Å) [21].

Термическое разложение CsUF₇ изучено термогравиметрическим методом [10]. При повышенной температуре (540÷580 °С) наблюдалось отщепление фтора с восстановлением урана до пяти- и четырехвалентного состояния:



Пека [71] исследовал взаимодействие CsF с UF₆ в системе газ — твердое в области температур 80—200 °С при постоянном давлении UF₆ (1 ат) и продолжительности опыта 24 ч; удельная поверхность порошка CsF 0,4 м²/г (табл. 4.8).

Таблица 4.8

Влияние температуры на присоединение UF₆ к CsF

$t, ^\circ\text{C}$	80	125	140	160	200
Емкость, гUF ₆ /гCsF	0,92	1,25	1,12	1,16	1,15
Состав соединения	UF ₆ ·2,5CsF	UF ₆ ·1,9CsF	UF ₆ ·2,1CsF	UF ₆ ·2CsF	UF ₆ ·2CsF

Как видно из приведенных данных, конечным продуктом реакции при выбранных условиях является UF₆·2CsF. При 80 °С образуется соединение состава UF₆·2,5CsF, которое можно рассматривать как смесь UF₆·2CsF и непрореагировавшего CsF.

Исследование термического разложения комплексной соли UF₆·2CsF в области температур до 550 °С показало [71], что UF₆ из этого соединения не выделяется,

а при 400 °С происходит отщепление фтора и восстановление урана. При температуре 500 °С комплексная соль плавится.

Анализ представленных данных показывает, что все изученные фториды щелочных металлов, за исключением LiF, образуют с UF₆ комплексные соединения: UF₆·2MeF и UF₆·MeF, характеризующиеся координационными числами соответственно 8 и 7.

С ростом радиуса катиона увеличивается термическая устойчивость комплексных соединений. Фториды щелочных металлов, включая LiF, образуют аналогичные соли и с UF₅ [81].

Устойчивость рассматриваемых комплексов в значительной степени определяется поляризующим действием катиона щелочных металлов [71], которое уменьшается в ряду LiF—CsF. Поляризующее действие иона лития настолько ослабляет связь между центральным атомом (U⁶⁺) и ионами фтора, входящими во фторид лития, что комплексное соединение UF₆·*n*LiF вообще не образуется.

Несмотря на образование прочных комплексных соединений UF₆ со многими фторидами щелочных металлов, для его извлечения из технологических газов пригоден только NaF, так как он обеспечивает обратимость реакции с UF₆. Температура, при которой давление паров достигает 760 мм рт. ст., составляет для UF₆·2NaF 360 °С. Процесс разложения протекает при достаточно умеренных температурах, легко осуществимых в промышленных условиях. Данные по применению гранулированного и порошкообразного NaF при извлечении UF₆ из технологических газов приведены ниже.

Разложение комплексных фторидов, полученных при взаимодействии UF₆ с фторидами K, Rb и Cs сопровождается выделением фтора и восстановлением урана. Поэтому применение фторидов K, Rb и Cs для улавливания UF₆ нецелесообразно.

Восстановление UF₆, химически связанного с фторидами щелочных металлов, объясняется тем, что металлы-комплексобразователи способны проявлять переменную валентность [4]. Как это видно на примерах взаимодействия фторидов K, Rb и Cs с UF₆, в комплексных соединениях при повышенных температурах стабилизируется пяти- и четырехвалентная форма урана с выделением элементарного фтора.

Взаимодействие гексафторида урана с фторидами щелочноземельных металлов

Фторид магния. Количественные данные по взаимодействию MgF_2 с UF_6 приведены в работе [65]. Исползованный MgF_2 имел удельную поверхность $33 \text{ м}^2/\text{г}$ и был приготовлен в виде таблеток цилиндрической формы ($d=3 \text{ мм}$, $h=2 \text{ мм}$). Было найдено, что поглощение UF_6 фторидом магния в сильной степени зависит от давления UF_6 и продолжительности опыта (рис. 4.4). Максимальное количество

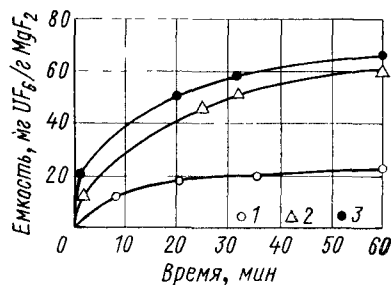


Рис. 4.4. Зависимость емкости MgF_2 при 20°C от продолжительности опыта и давления UF_6 :

1 — 10 мм рт. ст.; 2 — 20 мм рт. ст.;
3 — 80 мм рт. ст.

присоединенного UF_6 наблюдалось при давлении 80 мм рт. ст. и составило $0,065 \text{ г UF}_6$ на 1 г MgF_2 .

UF_6 десорбируется при 350°C в потоке фтора или азота, однако 10% исходного количества урана остается в сорбенте, что, по мнению автора, объясняется взаимодействием с примесями или влагой. Десорбция UF_6 (на 80—90%) может быть осуществлена также вакуумной откачкой при 1—3 мм

рт. ст. и температуре $100\text{—}200^\circ\text{C}$.

Характер присоединения и отщепления UF_6 указывает на физическую природу сорбции UF_6 фторидом магния. Однако не исключено и образование малоустойчивого химического соединения, существование которого подтвердили Мараваль, Салле и др. [45]. Авторы исследовали взаимодействие газообразного UF_6 с тонкоизмельченным магнием, имеющим удельную поверхность $2\text{—}3 \text{ м}^2/\text{г}$. При давлении UF_6 500 мм рт. ст. и температуре 240°C получена соль бирюзового цвета, отвечающая химическому составу $\text{MgU}_2\text{F}_{12}$.

Контакт этого соединения с UF_6 при 320°C и давлении выше 500 мм рт. ст. приводил к восстановлению UF_6 до $\alpha\text{-UF}_5$ и U_2F_9 и образованию новой комплексной соли магния. Для получения этой соли в чистом виде продукты реакции обрабатывали фтором или трифторидом хлора. Синтезированная указанным способом соль

имела белый цвет; отношение $\text{U}^{6+}/\text{U}_{\text{общ}}=0,6$. Согласно данным химического анализа, основным продуктом реакции $\text{MgU}_2\text{F}_{12}$ и UF_6 является соединение состава MgUF_7 , а побочным — MgUF_8 . Наличие новых фаз в продуктах реакции подтверждено методами ИК-спектроскопии и электронного парамагнитного резонанса.

Фторид кальция. Мартин и сотр. [61, 62] нашли, что при комнатной температуре и давлении 70 мм рт. ст. CaF_2 не поглощает UF_6 даже при длительной выдержке (2 суток). Эта реакция в интервале температур $20\text{—}450^\circ\text{C}$ и давлении UF_6 80 мм рт. ст. также не сопровождалась поглощением урана [78]. Пека [71] изучил взаимодействие CaF_2 (удельная поверхность $41,4 \text{ м}^2/\text{г}$) с UF_6 при давлении его 1 ата; продолжительность каждого опыта составляла 24 ч (табл. 4.9).

Таблица 4.9

Влияние температуры на присоединение UF_6 к CaF_2

$t, ^\circ\text{C}$	120	150	185	205	230
Емкость, $\text{г UF}_6/\text{г CaF}_2$	0,117	0,25	0,14	0,101	0,13

Присоединение UF_6 , максимальное количество которого при 150°C достигало 25 мас. %, автор объясняет физической сорбцией. С понижением давления количество поглощенного UF_6 уменьшается и составляет при $20\text{—}90^\circ\text{C}$ и давлении UF_6 50—100 мм рт. ст. $0,005\text{—}0,035 \text{ г/г}$ [68].

По данным Шефта [44], 1 г CaF_2 поглощает $0,06 \text{ г UF}_6$. Его вывод относительно образования соединения состава $\text{UF}_6 \cdot 2,3 \text{ CaF}_2$, рассчитанного по степени обмена изотопом ^{18}F , очевидно, ошибочен. В литературе [7, 29, 43] описан только комплекс четырехвалентного урана CaUF_6 , полученный сплавлением соответствующих фторидов.

Фторид стронция. Взаимодействие UF_6 ($P=1 \text{ ата}$) со SrF_2 , имеющим развитую поверхность ($43 \text{ м}^2/\text{г}$), сопровождалось физической сорбцией UF_6 во всем исследованном интервале температур (табл. 4.10).

Таблица 4.10

Влияние температуры на поглощение UF_6 фторидом стронция [71]

$t, ^\circ C$	100	120	148	165	205
Емкость, $г UF_6/г SrF_2$	0,063	0,024	0,060	0,030	0,060

Максимальное количество физически сорбированного UF_6 составило 6,3 мас. %.

Фторид бария. По данным исследований [61, 62], взаимодействие BaF_2 с UF_6 ($P=80$ мм рт. ст.) при температуре $20^\circ C$ и продолжительности опыта 14 суток

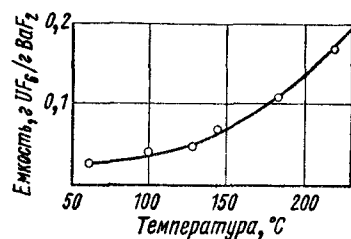


Рис. 4.5. Зависимость емкости BaF_2 от температуры ($P_{UF_6} = 1 \pm 0,1$ атм, $\tau = 22-24$ ч)

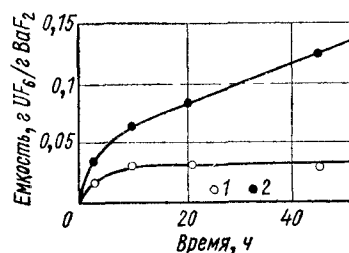


Рис. 4.6. Зависимость емкости BaF_2 от продолжительности опыта при $100^\circ C$ (1) и $163^\circ C$ (2)

сопровождается поглощением его в количестве 0,028—0,052 г на 1 г BaF_2 , что можно объяснить физической сорбцией.

Коринек и Пека [56] установили, что поглощение UF_6 при температурах $60-340^\circ C$ носит более сложный характер. Они изучали влияние температуры, давления UF_6 , продолжительности опыта и размеров поверхности BaF_2 на количество поглощаемого UF_6 .

Из рис. 4.5 следует, что в интервале температур $60-150^\circ C$ количество поглощенного UF_6 (0,03—0,06 г/г) мало зависит от температуры; при дальнейшем ее повышении емкость BaF_2 заметно возрастает и при $175-225^\circ C$ достигает 0,10—0,17 г/г. При $270-340^\circ C$ к BaF_2 присоединяется 1,2—2,4 г $UF_6/г$ сорбента. Полученные при низких температурах соединения имеют желтую

окраску, а при $200^\circ C$ и выше — зеленую. Учитывая, что желтый цвет характерен для комплексных фторидов щелочных металлов и UF_6 , авторы [56] считают, что BaF_2 образует с UF_6 химическое соединение $UF_6 \cdot nBaF_2$. Относительно невысокое содержание урана в продуктах реакции Коринек и Пека объясняют образованием на поверхности порошка комплексного соединения, которое затрудняет диффузию UF_6 внутрь образца BaF_2 . Скорость диффузии молекул UF_6 через слой продуктов реакции при $60-150^\circ C$ невелика, поэтому устанавливается псевдоравновесное состояние. При $100^\circ C$ присоединение

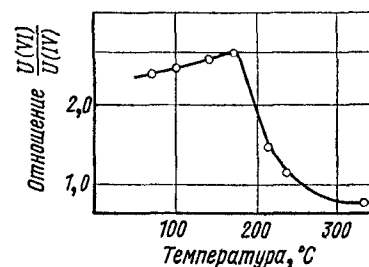
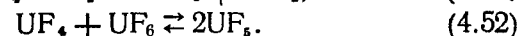
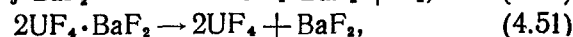
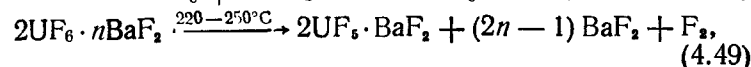


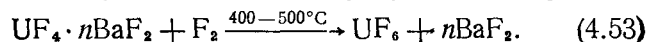
Рис. 4.7. Зависимость отношения концентрации U (VI) и U (IV) в продуктах взаимодействия BaF_2 с UF_6 от температуры сорбции

UF_6 к BaF_2 прекращается после 10-часового контакта (рис. 4.6). В интервале температур $150-200^\circ C$ указанная реакция протекает быстрее благодаря увеличению скорости диффузии молекул UF_6 через поверхностный комплекс. В течение опыта происходит непрерывное поглощение UF_6 ; состояние равновесия при $163^\circ C$ не достигалось даже спустя 40 ч после начала эксперимента.

Содержание U(IV) в продуктах реакции сильно зависит от температурного режима сорбции. В интервале температур $60-180^\circ C$ наблюдается преимущественное образование $UF_6 \cdot nBaF_2$ по реакции (4.48); относительное количество U(IV) составляет менее одной трети общего количества поглощенного урана (рис. 4.7). При $220^\circ C$ и выше наблюдается заметное восстановление [реакции (4.49) и (4.50)]:



Пека считает, что присоединение основного количества UF_6 связано с реакциями (4.51) и (4.52). По-видимому, это положение, как и сама возможность прохождения реакции (4.51), ошибочны. Термическое разложение $UF_4 \cdot BaF_2$ протекает лишь в присутствии фтора:



Коринек и Пека [56] изучили влияние давления на количество поглощенного фторидами бария UF_6 (рис. 4.8), которое с повышением давления от 0,2 до 2 атм возрастает с 0,03 до 0,12 г/г при 100 °С и с 0,06 до 0,20 г/г при 163 °С. Характерно, что содержание U(IV) в сорбенте оставалось постоянным независимо от давления UF_6 и составляло около 0,7 мас. % при 100 °С и 1,1 мас. % при 163 °С.

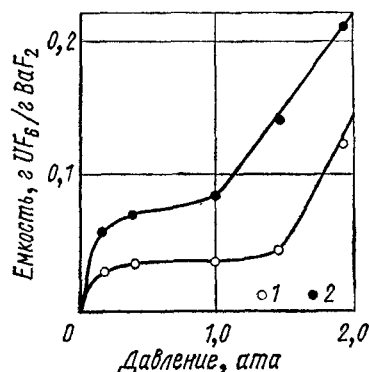


Рис. 4.8. Изотермы сорбции UF_6 на BaF_2 при 100 °С (1) и 163 °С (2)

Исследование термической устойчивости комплексного соединения $UF_6 \cdot nBaF_2$ показало, что в интервале температур 400—500 °С UF_6 из этой соли не выделялся. Для извлечения урана из сорбента требуется обработка его фтором.

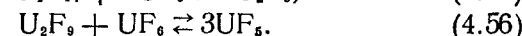
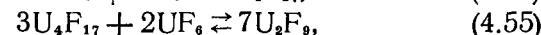
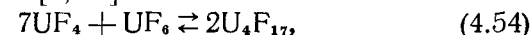
Приведенные выше данные указывают, что фториды щелочноземельных металлов менее склонны к образованию комплексных соединений с UF_6 . Фториды Mg, Ca и Sr присоединяют UF_6 преимущественно за счет физической сорбции. Большая часть поглощающего UF_6 может быть удалена с сорбента вакуумной откачкой при 100—200 °С. BaF_2 способен участвовать в реакциях комплексообразования с UF_6 , особенно при повышенной температуре (150—350 °С). Однако присоединение UF_6 сопровождается восстановлением урана до пяти- и четырехвалентного состояния уже на стадии сорбции.

Из сказанного следует, что фториды щелочноземельных металлов не могут быть использованы для осуществления сорбционно-десорбционного цикла извлечения

UF_6 . Учитывая, что при определенных условиях фториды щелочноземельных металлов и LiF достаточно инертны по отношению к UF_6 , их используют во фторидных схемах переработки ядерного горючего для очистки UF_6 от фторидов Pu, Np и фторидов осколочных элементов [5, 9, 12, 19, 26, 33, 34, 49, 79, 82, 85, 88, 91, 92]. Следует, однако, согласиться с мнением Вильсона [94], что в опубликованных данных, касающихся химизма протекающих с участием UF_6 реакций, имеется много противоречий и требуется более углубленное изучение этих процессов.

Взаимодействие гексафторида урана с тетрафторидом урана

Реакция между UF_4 и газообразным UF_6 протекает в несколько стадий [8, 30]:



При получении в качестве конечных продуктов реакции U_4F_{17} , U_2F_9 и UF_5 емкость UF_4 по UF_6 является достаточно большой и составляет соответственно 0,16; 0,37 и 1,12 г/г. Все приведенные реакции являются обратимыми. Образование того или иного соединения в сильной степени зависит от температуры и концентрации UF_6 в газовой фазе. В зависимости от условий синтеза UF_5 образуется в α - или β -форме: переход из одной формы в другую происходит при 125 °С.

Температура плавления α - UF_5 равна 348 °С [95]. Условия равновесия для образования промежуточных фторидов U_4F_{17} , U_2F_9 и UF_5 приведены на рис. 4.9.

Термическая устойчивость продуктов реакции увеличивается в следующем порядке: $UF_5 < U_2F_9 < U_4F_{17}$ (табл. 4.11).

В табл. 4.12 приведены значения упругости UF_6 над UF_5 и промежуточными фторидами урана; часть данных получена методом экстраполяции. Из таблицы видно, что в интервале температур 100—225 °С можно рассчитывать на высокую степень улавливания UF_6 в случае образования в качестве конечных продуктов реакции U_4F_{17} и U_2F_9 ; давление UF_6 в отходящих газах можно снизить до 0,1 мм рт. ст.

Таблица 4.12

Давление пара UF_6 над UF_5 и промежуточными фторидами урана, мм рт. ст.

Температура, °C	α - UF_5	β - UF_5	U_2F_9	U_4F_{17}
100	0,5	0,3	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-7}$
125	1,7	1,7	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$
150	4,6	7,1	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$7,6 \cdot 10^{-5}$
175	11,6		$2,3 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$
200	24,8		$1,6 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$
225			0,1	$2,6 \cdot 10^{-2}$
250			0,5	0,12
275			2,6	0,52
300			8,3	1,95

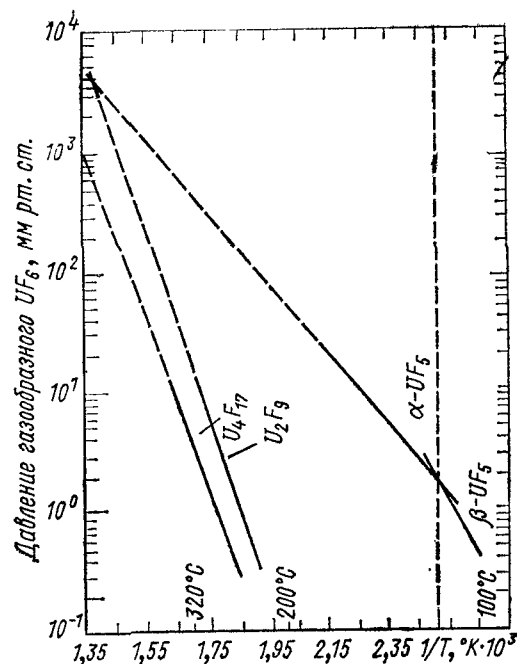


Рис 4.9. Давление диспропорционирования U_4F_{17} , U_2F_9 , α - UF_5 и β - UF_5

Таблица 4.11

Термическая устойчивость UF_5 и промежуточных фторидов [8,95]

Реакция	Значения A и B в уравнении* $\lg P_{мм} = A - \frac{B}{T}$		Интервал температур, °C	Теплота разложения, ккал/моль UF_6
	A	B		
$3\alpha\text{-}UF_5(тв) \rightarrow U_2F_9 + UF_6$	7,634	2942	100—200	$13,46 \pm 0,2$
$3\alpha\text{-}UF_5(тв) \rightarrow U_2F_9 + UF_6$	13,994	8001	282—348	$36,6 \pm 3,0$
$3\alpha\text{-}UF_5(ж) \rightarrow U_2F_9 + UF_6$	9,819	5388	348—412	$36,6 \pm 3,0$
$3\beta\text{-}UF_5(ж) \rightarrow U_2F_9 + UF_6$	10,71	4166	100—152	$19,06 \pm 0,5$
$7U_2F_9(тв) \rightarrow 3U_4F_{17} + 2UF_6$	13,68	7315	225—320	$33,47 \pm 1,0$
$2U_4F_{17}(тв) \rightarrow 7UF_4 + UF_6$	12,75	7143	270—350	$32,68 \pm 0,4$

* $P_{мм}$ — давление пара UF_6 , мм рт. ст.; T — температура, °K.

Выбор температуры для осуществления улавливания UF_6 на UF_4 определяется кинетикой процесса. Скорость взаимодействия становится заметной при 100—150 °C, а оптимальным для осуществления процесса улавливания является интервал 177—204 °C [22, 24, 75], в котором скорость реакции достаточна, а парциальное давление UF_6 сравнительно мало (см. табл. 4.12). Результаты промышленной проверки этого метода рассмотрены позже.

Взаимодействие гексафторида урана с фторидами других металлов

Фториды одновалентных металлов. Взаимодействие AgF с UF_6 изучалось Мартином и сотр. [61, 62] при 67 °C и продолжительности опыта 14 суток. При давлениях 70 и 1200 мм рт. ст. синтезированы соединения состава $UF_6 \cdot 3,53 AgF$ и $UF_6 \cdot 3,05 AgF$. Полученные соли имели желтый цвет, быстро переходящий в черный под действием фотохимического процесса образования металлического серебра.

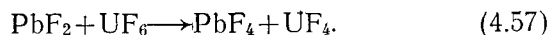
Фторид одновалентного таллия проявляет склонность к образованию комплексного соединения с UF_6 . При 20 °C, давлении UF_6 70 мм рт. ст. и продолжительности опыта 2 суток к 1 моль TlF присоединяется 0,08 моль UF_6 [62]. Продукты реакции имеют желтый цвет.

Фториды двухвалентных металлов. Взаимодействие ZnF_2 с UF_6 ($P=70$ мм рт. ст.) при 20 °C и выдержке

в течение 2 суток сопровождалось поглощением 0,1 г UF_6 на 1 г ZnF_2 [62]. Продукты реакции имели серый цвет.

Количество UF_6 , поглощаемого фторидом кадмия при 67 °С, продолжительности опыта 14 суток и давлении UF_6 70 мм рт. ст., составило 0,045—0,068 г/г [62]. Фторид никеля в интервале температур 20—450 °С не реагирует с UF_6 ($P=80$ мм рт. ст.) [78].

Во взаимодействие с UF_6 вступают фториды двухвалентных металлов, которые обладают способностью к окислению, что подтверждено на примере PbF_2 [78]:



Фториды трех- и четырехвалентных металлов. В работах [62, 78] приведены данные о взаимодействии UF_6 с фторидами трех- и четырехвалентных металлов (табл. 4.13).

Таблица 4.13

Состав продуктов реакции UF_6 с фторидами трех- и четырехвалентных металлов

Исходный фторид	t , °С	Продолжительность реакции, ч	Состав продуктов реакции	Литература
BiF_3	20	48	He реагирует	[62]
BiF_3	460	24	$UF_6 \cdot 1,26BiF_3$	[78]
FeF_3	490	48	$UF_6 \cdot 1,78FeF_3$	[78]
AlF_3	80—250	24	He реагирует	[71]
AlF_3	620	24	$UF_6 \cdot 2,08AlF_3$	[78]
SnF_4	475	600	$UF_6 \cdot 2,13SnF_4$	[78]
PbF_4	450	968	$UF_6 \cdot 2,32PbF_4$	[78]
ThF_4	450	168	$UF_6 \cdot 2,44ThF_4$	[78]
TiF_4	125	288	$UF_6 \cdot 2,86TiF_4$	[78]

При низких температурах (20—250 °С) фториды трех- и четырехвалентных металлов не реагируют с UF_6 . Исключение составляет TiF_4 , образующий с UF_6 при 125 °С комплексное соединение состава $UF_6 \cdot 2,86 TiF_4$.

Термическая устойчивость этого соединения не описана. Применение TiF_4 для улавливания UF_6 весьма проблематично, так как он возгоняется при сравнительно невысоких температурах (300—500 °С). Емкость фторида циркония по UF_6 составляет 0,035 г/г [44].

При взаимодействии фторидов трех- и четырехвалентных металлов с UF_6 при температуре более 450 °С образуются соединения, кристаллическая структура которых близка к структуре U_4F_{17} . На рентгенограммах не было дифракционных линий, характеризующих исходные компоненты. Возможность образования соединений, состав которых приведен в табл. 4.13, подтвержден теоретическими расчетами [78], согласно которым комплексные соединения должны иметь состав $UF_6 \cdot 1,78MeF_3$ и $UF_6 \cdot 2,53MeF_4$, что подтверждается экспериментальными данными. Однако полученные результаты нуждаются в уточнении, так как не определены валентность урана в комплексных соединениях и физико-химические свойства последних.

Таким образом, большинство изученных фторидов металлов, имеющих валентность (III) и (IV), реагирует с UF_6 лишь при высоких температурах (450—620 °С), поэтому целесообразность их применения для улавливания UF_6 весьма сомнительна. Исключение составляет лишь UF_4 .

Улавливание гексафторида урана на гранулированном фториде натрия

Для улавливания UF_6 применяют таблетированный NaF , который готовят прессованием порошка $NaF \cdot HF$ и прокаливанием спрессованных таблеток при 300—600 °С для удаления HF и получения сорбента с необходимыми физико-химическими характеристиками [58, 59]. При прокаливании таблеток в интервале температур 300—400 °С они имеют относительную пористость 45%, удельную поверхность 1—2 м²/г и средний размер пор 6780 Å [66, 85]. Наиболее часто применяют таблетки, прокаленные при 540 °С, с относительной пористостью 40% [85].

Описан способ получения пористых сферических гранул NaF , заключающийся в увлажнении порошка NaF небольшим количеством воды, сушке и спекании образовавшихся конгломератов при 650—950 °С [80]. Приготовленные указанным способом гранулы можно использовать для поглощения UF_6 .

Лучшими свойствами обладает сорбент, приготовленный прокаливанием спрессованного $NaF \cdot HF$. Его сорб-

ционные свойства в статических и динамических условиях описаны в ряде работ [26, 31, 39, 66, 85].

Казерс и сотр. [39] показали, что статическая емкость таблеток NaF размером $3,2 \times 3,2$ мм и удельной поверхностью $1,28 \text{ м}^2/\text{г}$ при $70\text{—}150^\circ\text{C}$ и давлении UF_6 $0,5\text{—}1,3$ ата изменяется в пределах $0,9\text{—}1,3 \text{ г/г}$. Емкость таблеток того же размера определялась Массотом и Хензелем [64] при давлении UF_6 90 мм рт. ст. в интер-

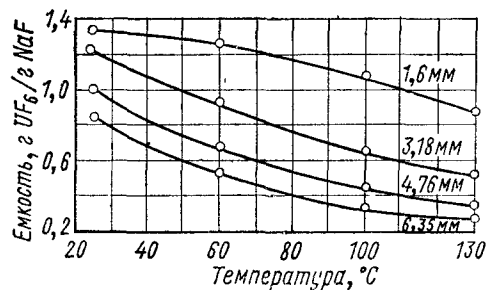


Рис. 4.10. Зависимость емкости NaF от температуры при различном размере таблеток NaF

вале температур $25\text{—}68^\circ\text{C}$. Насыщение сорбента продолжалось в течение нескольких часов: максимальная емкость ($1,3 \text{ г/г}$) достигнута при 34°C . В интервале температур $34\text{—}68^\circ\text{C}$ замечена обратная зависимость емкости сорбента от температуры.

Мак-Нис [66] исследовал влияние размера гранул на их статическую емкость по UF_6 при различных температурах (рис. 4.10). Гранулы NaF характеризовались относительной пористостью 45% и удельной поверхностью $0,86 \text{ м}^2/\text{г}$.

С увеличением размера гранул наблюдается значительное снижение емкости сорбента, обусловленное тем, что поглощение UF_6 происходит преимущественно во внешнем слое гранулы. Образование плотной корки продуктов реакции на внешней поверхности препятствует диффузии UF_6 внутрь гранул. Поэтому для улавливания UF_6 наиболее выгодно использовать мелкие гранулы. Однако гранулы размером 2 мм и меньше оказывают значительное гидравлическое сопротивление газовому потоку, поэтому в промышленной практике чаще применяют цилиндрические таблетки размером $3,2 \times 3,2 \text{ мм}$ [85].

Как видно из рис. 4.10, с увеличением температуры от 25 до 130°C емкость сорбента снижается примерно

в 2 раза. Этот аномальный эффект объясняется тем, что увеличение температуры приводит к возрастанию скорости химической реакции в большей степени, чем скорости диффузии; поры гранул во внешнем слое забиваются продуктами реакции, прежде чем прореагирует весь NaF [66]. При низкой температуре скорость реакции сравнительно мала и присоединение UF_6 происходит одновременно на поверхности и в центре гранул.

Показано [66], что при одном и том же объеме пустот таблеток NaF (45%) с увеличением их удельной поверхности емкость сорбента по UF_6 значительно снижается, что также, очевидно, вызвано более быстрым образованием на внешней поверхности таблеток плотного слоя продуктов реакции. При постоянной температуре сорбции (100°C) увеличение концентрации UF_6 приводит к возрастанию емкости таблетированного NaF [66].

Таким образом, при избытке UF_6 в газовой фазе емкость NaF зависит от температуры процесса, концентрации UF_6 , размера гранул, удельной поверхности и пористости сорбента. На емкость гранул влияет соотношение между микро-, макро- и переходными порами. Наличие в сорбенте макропор, являющихся каналами для диффундирующих внутрь гранул молекул UF_6 , способствует увеличению степени насыщения NaF.

Максимальное количество сорбированного UF_6 в сильной степени зависит от пористости гранул. По расчетам Мак-Ниса [66], комплексная соль $\text{UF}_6 \cdot 2\text{NaF}$ занимает объем в 3,5 раза больший, чем объем NaF, необходимый для получения $\text{UF}_6 \cdot 2\text{NaF}$. Теоретически для полного реагирования гранул NaF до образования соединения $\text{UF}_6 \cdot 2\text{NaF}$ необходимо, чтобы относительная пористость сорбента была не ниже 80,7%. При объеме пустот в таблетированном NaF 35—50% максимальная емкость таблеток по UF_6 составит $1,14\text{—}1,48 \text{ г/г}$ или 27—35% теоретически возможной.

На степень насыщения сорбента и концентрацию UF_6 в сбросных газах в значительной мере влияет скорость газового потока в колонке. Емкость сорбента в динамических условиях значительно снижается. Для аппарата диаметром 100 мм и высотой 2100 мм сорбционная емкость 1 кг NaF составляет $0,5 \text{ кг}$ UF_6 [85]. При концентрации UF_6 на входе $0,02\%$, времени контакта 7 сек и температуре $93 \pm 8^\circ\text{C}$ содержание UF_6 в газах на вы-

ходе колонки составляет 0,0004%, что указывает на высокую эффективность рассматриваемого процесса.

Влияние скорости газового потока и расхода UF_6 на емкость сорбента и продолжительность сорбции изучено в работе [31]. Опыты проводились при температуре 100°C в монелевой колонке диаметром 15 мм, которая загружалась цилиндрическими таблетками размером 3×3 мм. Таблетки имели пористость 0,29 см³/г (43%) и удельную поверхность 1 м²/г. Исследователи установили, что при небольшой линейной скорости газа (0,002 м/сек) весь пропущенный за 2 ч UF_6 поглощается в первом по ходу газа слое гранул высотой не более 150 мм; емкость сорбента при этом равнялась 0,35 г/г. При увеличении линейной скорости газа до 0,2—0,4 м/сек UF_6 появлялся в сбросном газе через несколько минут. Удовлетворительные результаты получены при скоростях, не превышающих 0,1 м/сек. В этом случае емкость таблеток по UF_6 составила 0,2 г/г. Это значение достигается при расходе UF_6 около $1 \cdot 10^{-3}$ г/(см²·сек) и продолжительности опыта 90 мин. На основании выполненных исследований авторы работы [31] рекомендуют осуществлять процесс сорбции при линейной скорости газа не более 0,1 м/сек и температуре 100°C.

В работе [85] отмечаются удовлетворительные результаты улавливания UF_6 при линейной скорости газа 0,3 м/сек. По-видимому, эта скорость является завышенной: линейная скорость газового потока в колонке в расчете на полное сечение не должна превышать 0,024 м/сек; при увеличении скорости от 0,024 до 0,060 м/сек наблюдалось снижение емкости сорбента по UF_6 от 0,31 до 0,15 г/г [26].

Выбор температуры сорбции определяется кинетикой процесса и необходимостью исключить десублимацию UF_6 при высоком его содержании в исходном газовом потоке. Обычно процесс улавливания осуществляют при 93—120°C [14, 31, 33, 38, 39, 49, 85], получая при этом приемлемую емкость сорбента (до 0,5 г/г).

Выше показано, что процесс термического разложения комплексной соли $\text{UF}_6 \cdot n\text{NaF}$ ($n=1, 2$) сопровождается восстановлением урана. Степень восстановления зависит от температуры, скорости нагрева адсорбента, размера гранул, их пористости и достигает за один цикл десорбции 1,5—20% исходного количества урана [14, 39, 44, 71]. В общем случае степень восстановления воз-

растает с увеличением температуры процесса и размера гранул. Наличие крупных пор в сорбенте и увеличение объема пустот в нем снижают эффект восстановления.

Для количественного извлечения урана из сорбента процесс десорбции проводят с поддувом фтора при температуре 400°C [14, 26, 31, 33, 38, 49, 85]. Осуществление процесса десорбции UF_6 при указанной температуре в колонке диаметром 15 мм с подачей в нее фтора [концентрация 9 об. %, расход 0,01 л/(см²·мин)] позволило выделить из сорбента за 1 ч 99,94% поглощенного количества урана, а за 4 ч — 99,97%. Содержание урана в гранулах после десорбции составило около 0,006 мас. % [31]. Аналогичные данные приведены в работе [14], в которой отмечается, что при использовании фтора в качестве десорбирующего газа потери урана можно снизить до 0,05% и менее.

Одной из наиболее важных характеристик сорбционного процесса извлечения UF_6 является устойчивость гранулированного фторида натрия в сорбционно-десорбционном цикле. При многократном использовании сорбента гранулы постепенно превращаются в порошок [85]. Лучшие показатели достигаются при использовании таблетированного NaF, прокаленного при 650°C и имеющего небольшие пористость (~10%) и удельную поверхность (около 0,1 м²/г). Емкость такого сорбента составляет примерно 0,1 г/г, таблетки выдерживают до 20 циклов сорбции — десорбции UF_6 [26]. Поскольку высокотемпературное (выше 650°C) прокаливание таблеток приводит к значительному уменьшению их емкости по UF_6 , целесообразность такой подготовки сорбента должна быть подтверждена опытом промышленной эксплуатации.

В качестве адсорберов для улавливания UF_6 применяют вертикальные колонки с электрическим обогревом [14, 26, 38, 49, 85]. При улавливании UF_6 , обогащенного по изотопу ²³⁵U, аппарат должен быть выполнен в ядернобезопасном исполнении с целью исключения самопро-извольной цепной реакции.

Отношение высоты сорбента (H) к диаметру колонки (D) зависит от удельного расхода газа и концентрации UF_6 . В общем случае оптимальным является отношение $H/D=15 \div 20$, при котором краевые эффекты сводятся к минимуму.

Выбор сечения колонки определяется продолжительностью процесса десорбции, которая находится в квадратичной зависимости от диаметра адсорбера и лимитируется подводом во внутренние слои гранул тепла, необходимого для разложения комплекса $\text{UF}_6 \cdot 2\text{NaF}$ (23,5 ккал/моль). При диаметре колонки 300 мм продолжительность десорбции достигает десятков часов.

Трудности, связанные с регенерацией, в значительной мере ограничивают размер адсорберов, а следовательно, и их производительность. Это является одной из причин того, что гранулированный NaF применяется преимущественно для извлечения UF_6 , обогащенного по изотопу ^{235}U [85], т. е. для очистки сравнительно небольших газовых потоков.

Для улучшения теплопередачи и уменьшения времени десорбции предложена [66, 85] конструкция адсорбера кольцевого типа. Диаметр наружной и внутренней труб равен соответственно 300 и 120 мм, высота колонки — 1520 мм. Колонка имеет внутренний и наружный электрообогрев; предусматривается подача воздуха для охлаждения внутренней и наружной труб. В колонку загружается около 80 кг таблетированного NaF. Продолжительность процесса регенерации в колонке указанной конструкции составляет 14 ч.

Применительно к фторидному процессу переработки активных уран-циркониевых твэлов предложен и испытан [93] адсорбер с движущимся слоем таблетированного NaF (рис. 4.11).

Аппарат предназначен для улавливания UF_6 и очистки его от фторидов осколочных элементов после фторирования твэлов в расплаве NaF—LiF при 500°C. Адсорбер состоит из нескольких секций, имеющих самостоятельное назначение. В режиме сорбции в секции 7 поддерживают температуру 400°C, где производят очистку от аэрозольных частиц и некоторых фторидов (CrF_3 , ZrF_4 , NbF_5 и др.). После прохождения промежуточной зоны 8 газы поступают в зону 9 сорбции UF_6 (100°C), откуда они удаляются через патрубок 10. В процессе сорбции происходит очистка UF_6 от фтора, инертных газов и частично от некоторых примесей.

После насыщения гранул температура в зоне 9 повышается до 150°C, при этом из сорбента удаляется MoF_6 , а затем до 400°C с одновременной подачей фтора для полной десорбции UF_6 . В процессе десорбции значи-

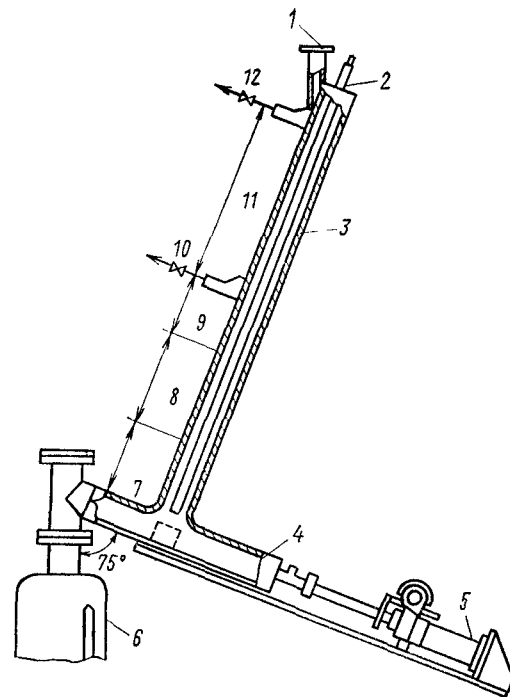


Рис. 4.11. Схема реактора с движущимся слоем сорбента для улавливания и очистки UF_6 :

1 — отверстие для загрузки гранул; 2 — внутренняя труба для подачи охлаждаемого воздуха; 3, 4 — трубы диаметром 12,7 см; 5 — гидравлический цилиндр; 6 — фторатор; 7 — зона, нагретая до 400°C; 8 — промежуточная зона; 9 — первая зона сорбции (100 или 400°C); 10 — патрубок для удаления F_2 в цикле сорбции; 11 — вторая зона сорбции (400°C); 12 — патрубок для удаления UF_6 в цикле десорбции

тельное количество примесей (Nb, Ru, Ti и др.) остается в сорбенте в виде труднолетучих комплексных соединений. Очищенный UF_6 , пройдя контрольную стадию очистки в зоне 11 (400°C), удаляется через патрубок 12.

После окончания процесса десорбции активные гранулы из зон 7—9 с помощью поршня выталкиваются в солевой расплав фторатора для захоронения вместе с расплавом.

Поскольку в сорбционно-десорбционном цикле коэффициент очистки от большинства осколочных элементов достигает 10^6 — 10^{10} , применение гранул NaF во фторид-

ных схемах переработки ядерного горючего очень перспективно [17, 18, 20, 32, 37, 46, 48, 49, 53, 55, 77, 85—87, 90].

Экономические расчеты показали [85], что NaF в виде таблеток целесообразно использовать и для улавливания UF_6 из побочных газовых потоков, например, в дистилляционных установках.

Улавливание гексафторида урана на порошкообразном фториде натрия

Кинетику поглощения UF_6 на порошке NaF изучили Массот, Хензель [63, 64] и Пека [70].

Для извлечения UF_6 из больших количеств отходящих газов используется непрерывно действующая установка с применением в качестве сорбента порошкообразного

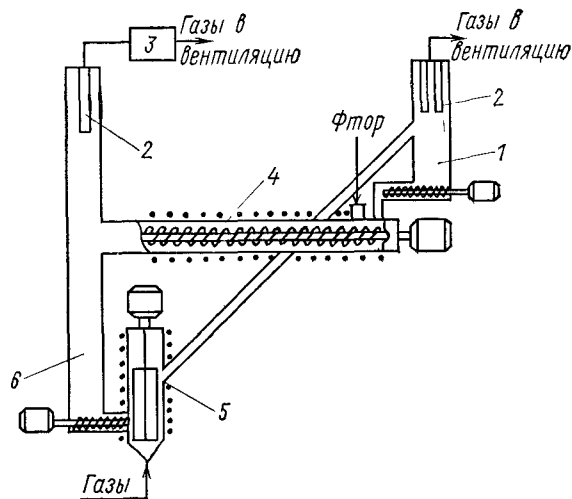


Рис. 4.12 Схема установки для непрерывного процесса сорбции-десорбции UF_6 на NaF:

1 — бункер, 2 — фильтр, 3 — конденсатор; 4 — шнековый реактор для десорбции, 5 — реактор кипящего слоя для сорбции, 6 — обогреваемый бункер

NaF (рис. 4.12) [35]. Технологические газы, содержащие 1—4% UF_6 , поступают в адсорбер 5 с псевдоожиженным слоем диаметром 152 мм и высотой 1070 мм. Адсорбер оборудован перемешивающим устройством ($n=20—40$ об/мин) для улучшения теплопередачи и предотвра-

щения спекания порошка. Оптимальный размер частиц NaF от -200 до $+325$ меш. Для уменьшения истирания его предварительно прокалывают при $815^\circ C$; получаемый при этом NaF имеет удельную поверхность $0,2—0,3$ м²/г.

Улавливание происходит при $120^\circ C$ и линейной скорости газа $4,6—21,5$ см/сек; содержание UF_6 в сбросных газах при этом не превышает $5 \cdot 10^{-3}$ мас. %.

Твердые продукты реакции, обогащенные по урану, увлекаются сбросными газами и поступают в обогреваемый фильтр, где происходит разделение твердой и газовой фаз. Газы удаляются через вентиляционную систему, а порошок сбрасывается в цилиндрический бункер, откуда шнеком подается в десорбер.

Десорбцию UF_6 проводят при $344—400^\circ C$ с подачей 140 г фтора в час для предотвращения восстановления урана. В качестве десорбера рекомендован шнековый аппарат диаметром 152 мм и длиной 2420 мм. Газы после десорбции содержат 10—50 мас. % UF_6 и после очистки газов в фильтре направляются в десублиматор.

Порошок NaF ссыпают в обогреваемый бункер, который оборудован перемешивающим устройством для предотвращения спекания продукта, и шнеком возвращают в адсорбер для повторения цикла. Периодически, по мере истирания порошка NaF, он частично заменяется на свежеприготовленный. Одновременно в системе находится 90 кг NaF.

Аппарат такой конструкции может быть использован и для извлечения UF_6 из газов, образующихся при фторировании облученных материалов [85]. Чтобы избежать потерь плутония, рекомендуется предварительно извлечь его на NaF или на другом сорбенте при $400^\circ C$. Необходимо также периодически заменять часть NaF, чтобы концентрация продуктов деления не превышала заданной во избежание загрязнения ими десорбируемого UF_6 .

Улавливание гексафторида урана на тетрафториде урана

Процесс хемосорбции UF_6 тетрафторидом исследован в реакторах кипящего слоя диаметром 51 и 152 мм [22, 75]. В первом из них процесс осуществлялся в периодическом режиме, во втором обеспечивалась непрерывная загрузка и выгрузка твердой фазы. Для погло-

щения UF_6 применялся UF_4 с частицами размером +80 меш (5%), от —80 до +325 меш (45%) и —325 меш (50%). Хорошие результаты получены в интервале температур 177—204 °C при линейной скорости газа 0,06—0,24 м/сек и концентрации UF_6 в исходном газе 0,01—11,0% мас. %. В таком режиме не наблюдалось спекания слоя порошка.

Во время испытаний периодически действующего реактора ($D=51$ мм) при 204 °C и исходной концентрации UF_6 0,01—0,35 мас. % достигнуто снижение содержания UF_6 в газе до 0,001 мас. %. Емкость UF_4 по UF_6 оказалась равной 0,10—0,35 г/г. Максимальное значение соответствует образованию соединения состава U_2F_9 . Различие в емкости объясняется влиянием удельной поверхности порошка UF_4 . Лучшие показатели достигаются при использовании UF_4 с удельной поверхностью 6—8 м²/г, получаемого из водных растворов.

При испытаниях одноступенчатого реактора ($D=152$ мм) в режиме непрерывного действия показатели несколько ухудшились: при исходном содержании UF_6 0,35—11,00 мас. % емкость сорбента составила в среднем 0,07 г UF_6 /г UF_4 , а концентрация UF_6 в газе в отдельных опытах достигала 0,01%. При этом содержание UF_6 в газах после реактора пропорционально возрастало с увеличением содержания его во входящем газовом потоке. Для снижения потерь урана рекомендуется рециркулировать некоторое количество газа [22].

Установлено [22, 75], что HF , присутствующий в газах, не влияет на эффективность поглощения UF_6 . При наличии в газах фтора степень извлечения UF_6 не уменьшается, но снижается емкость UF_4 , так как фтор реагирует с ним с образованием промежуточных фторидов U_4F_{17} и U_2F_9 . Степень улавливания фтора при 204 °C составляет в среднем 50%. Если повысить температуру до 260 °C, то извлечение фтора резко повышается, но одновременно ухудшается улавливание UF_6 . Очевидно, оптимальным вариантом является двухстадийное взаимодействие UF_4 : в первом по ходу газа реакторе кипящего слоя при 240—260 °C извлекается фтор, во втором при 177—204 °C — UF_6 [23, 25].

Попытки десорбировать UF_6 из промежуточных фторидов в укрупненном масштабе не дали желаемых результатов, так как при умеренных температурах (до 320 °C) этот процесс идет медленно, а при повышенных

(350—400 °C) наблюдается спекание и сплавление промежуточных фторидов. Экономически выгодно использовать свежий UF_4 для улавливания UF_6 , а образующиеся промежуточные фториды применять для получения из них UF_6 [14]. При таком способе исключаются затраты на химический поглотитель и его регенерацию.

Указанный способ улавливания UF_6 нашел промышленное применение в технологических схемах производства UF_6 из UF_4 [23—25, 28]. Реакторы кипящего слоя обеспечивают высокие коэффициенты тепло- и массопередачи и хороший контакт твердой и газовой фаз. Степень улавливания гексафторида урана в таких реакторах превышает 97%.

2. УЛАВЛИВАНИЕ ГЕКСАФТОРИДА УРАНА НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ

Гексафторид урана поглощается древесным углем как в результате восстановления до UF_5 , U_2F_9 , U_4F_{17} и UF_4 , сопровождающегося образованием сложной смеси фторуглеродов (CF_4 , C_2F_6 , ..., C_5F_{12}), так и при гидролизе в связи с присутствием в сорбенте влаги. По механизму физической сорбции улавливается незначительное количество UF_6 . Попытки извлечь UF_6 из поглотителя путем его откачки или нагревания не дали желаемых результатов [75]. Суммарная емкость древесного угля по урану достаточно высока (50 мас. %).

Рассматриваемый способ широко применялся на ранней стадии развития урановой промышленности. Его недостатки — опасность взрывов при наличии в сбросных газах фтора и трудность извлечения урана из зольных остатков; кроме того, угольные адсорберы должны быть изготовлены в ядернобезопасном исполнении, так как углерод является прекрасным замедлителем нейтронов.

Активированный уголь находит применение во фторидных схемах переработки облученных твэлов в качестве поглотителя осколочных элементов (см. гл. 5).

3. УЛАВЛИВАНИЕ ГЕКСАФТОРИДА УРАНА НА КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДЕ

Способ улавливания UF_6 на кальцинированной соде (Na_2CO_3) разработан применительно к очистке сбросных газов диффузионных производств [36].

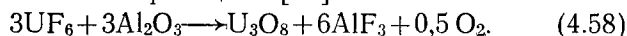
Кальцинированная сода, используемая в процессе, имеет размер частиц 0,15—0,8 мм. Поглощение UF_6 происходит в вертикальной колонке при 150—200 °С, скорости газа 0,01 м/сек и давлении 50 мм/рт. ст. Для более равномерного прохождения газов через слой кальцинированной соды их подают сверху вниз.

При содержании в исходном газе 0,25 об. % UF_6 обеспечивается улавливание его на 99,9%; емкость сорбента по UF_6 равна 0,03 г/г, а время защитного действия слоя высотой 110 мм — 4 ч. Извлечение урана из отработанной соды производится гидрометаллургическим способом.

4. УЛАВЛИВАНИЕ ГЕКСАФТОРИДА УРАНА НА АКТИВИРОВАННОЙ ОКСИДИ АЛЮМИНИЯ

Активированную Al_2O_3 обычно используют для поглощения относительно малых количеств UF_6 , когда другие способы неприемлемы или экономически невыгодны [75].

Улавливание UF_6 на Al_2O_3 при низких температурах проходит по механизму физической сорбции, хотя при наличии воды и других примесей возможны и химические реакции. При 150—1000 °С взаимодействие UF_6 с Al_2O_3 описывается реакцией [41]



Активированная Al_2O_3 кроме UF_6 эффективно поглощает другие присутствующие в газах фторсодержащие компоненты (F_2 , HF, BgF_5 и др.), обеспечивая тем самым комплексную нейтрализацию сбросных газов [40, 41, 47, 69, 75]. Однако при этом происходит сильный разогрев поглотителя. Так, при улавливании смеси BgF_5 и UF_6 температура слоя в адсорбере ($D=50$ мм) самопроизвольно увеличивается со 150 до 500—1000 °С [41], вызывая повышенную коррозию аппарата. Для улучшения теплопередачи и снижения температуры в адсорбере процесс рекомендуется осуществлять в псевдооживленном слое [41]. В зависимости от количества нейтрализуемых газов можно установить один или несколько реакторов кипящего слоя.

Извлечение урана из отработанного поглотителя, осуществляемое гидрометаллургическим способом, — сложный процесс [50], что, очевидно, связано с нахождением урана в труднорастворимой фазе.

5. УЛАВЛИВАНИЕ ГЕКСАФТОРИДА УРАНА НА СУЛЬФАТЕ КАЛЬЦИЯ

Способ улавливания UF_6 на сульфате разработан для очистки газов, содержащих UF_6 , F_2 и HF [50]. В качестве исходного материала используется безводный технический $CaSO_4$ с частицами размером 0,9—1,2 мм. Улавливание происходит при комнатной температуре в вертикальной колонке, изготовленной из коррозионно-устойчивого материала (никеля, монель-металла и др.). Линейная скорость пропускаемого газа в расчете на полное сечение колонки около 0,01 м/сек, давление атмосферное, перепад давления в колонке 5 мм рт. ст.

В процессе улавливания смеси UF_6 и HF содержание UF_6 в газах снижается с 7,35 до $(2 \div 8) \cdot 10^{-4}$ мол. %, а HF — с 30 до 9 мол. %. Емкость поглотителя по UF_6 равна 0,091 г/г, по HF — 0,02 г/г.

Предполагается [50], что взаимодействие UF_6 с $CaSO_4$ протекает по реакции



Однако не исключается и физическая сорбция UF_6 на образующемся CaF_2 . Это подтверждается тем, что после предварительной обработки $CaSO_4$ фтористым водородом или фтором поглощение UF_6 практически не ухудшалось; емкость поглотителя по UF_6 составила 0,09 г/г, а содержание извлекаемого компонента в выходящем газе — 0,0014 мол. %. На возможность применения CaF_2 в качестве поглотителя указывается в ряде работ [13, 14, 22—25, 28, 75].

Извлечение урана из продуктов взаимодействия UF_6 с $CaSO_4$ осуществляется гидрометаллургическими способами [50]. Выщелачивание водой при комнатной температуре снижает концентрацию урана в поглотителе в среднем до $7,5 \cdot 10^{-3}$ мас. %.

При выщелачивании урана смесью H_2SO_4 и HNO_3 и последовательной промывке осадка серной кислотой и водой содержание урана в твердом продукте снижается до $3,8 \cdot 10^{-3}$ мас. %. Уран может быть извлечен подкисленным (HNO_3) раствором трибутилфосфата в керосине.

Преимуществом сульфата кальция перед другими поглотителями (окисью алюминия, натронной известью, активированным углем) является то, что извлечение UF_6 из фторсодержащих газов протекает не слишком экзо-

термично (температура поглотителя повышается на 10—42°), а извлечение урана из продуктов реакции осуществляется простым способом — выщелачиванием водой или слабым раствором кислот при комнатной температуре. Достоинством способа является комплексное улавливание фторсодержащих газов (UF_6), фтора и частично HF [75].

6. АБСОРБЦИЯ ГЕКСАФТОРИДА УРАНА ИНЕРТНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Улавливание UF_6 из технологических газов может быть осуществлено с помощью растворителей, инертных по отношению к UF_6 . UF_6 растворим в четыреххлористом углероде, хлороформе, тетрахлорэтаноле ($\text{Cl}_2\text{CH}-\text{CHCl}_2$), пентахлорэтаноле ($\text{CCl}_3\text{CHCl}_2$) [6, 8]. Применение хлоруглеводородов затрудняется тем, что растворы UF_6 в них устойчивы лишь ограниченное время, исчисляемое днями или неделями. Кроме того, при наличии в газах фтора могут происходить бурные реакции.

Полностью фторированные углеводороды более устойчивы по отношению к UF_6 и фтору. Реакция UF_6 с такими фторуглеводородами, как перфтордиметилциклогексан и перфторгептан, не наблюдается [8]. Влияние температуры на растворимость UF_6 в перфтордиметилциклогексане изучено Роком и Петруллой [76].

Абсорбция UF_6 перфтордиметилциклогексаном исследована в промышленном масштабе [24, 75]. Поглощение UF_6 из разбавленных газовых потоков осуществляется в вертикальном цилиндрическом абсорбере диаметром 102 мм и высотой 5000 мм. Насадкой абсорбера служат: в нижней части (600 мм) — пучок металлических труб, в верхней — кольца Рашига диаметром 10 мм.

Абсорбция изучалась при удельном расходе газового потока 0,8—1,9 кг/(см²·ч) и концентрации UF_6 29—56 мол. %. Расход растворителя, имеющего начальную температуру 4,5°C, изменялся в пределах 2,1—5,8 кг/(см²·ч). Подаваемый с помощью компрессора газ имеет температуру 70,5°C, на выходе из абсорбера он охлаждается в обратном холодильнике до 40°C.

Установлено, что изменение расхода газа и растворителя не влияет на скорость массопередачи; во всех опытах улавливание UF_6 заканчивалось на высоте, не превышающей 1400 мм от входа газа. Высота эквивалент-

ной теоретической тарелки (ВЭТТ) изменялась от 455 до 610 мм. Сбросные газы на выходе из аппарата содержат $1 \cdot 10^{-4}$ мас. % UF_6 и $1,4 \cdot 10^{-2}$ мас. % перфтордиметилциклогексана.

Выходящий из абсорбера растворитель содержит 40 мол. % UF_6 . Разделение перфтордиметилциклогексана и UF_6 осуществляется путем фракционной дистилляции. UF_6 — более летучий компонент; по сравнению с растворителем его относительная летучесть изменяется от 6 при низких концентрациях UF_6 до 2 при высоких концентрациях. Дистилляция проводится в колонке диаметром 152 мм, которая заполнена монелевыми кольцами Рашига. Давление в аппарате 2,8 ат; температура в кубе 140°C, в дефлегматоре — 71—84°C. Высота теоретической тарелки изменяется от 305 до 1120 мм. Очищенный указанным способом UF_6 содержит 0,01 мол. % C_8F_{16} . Концентрацию C_8F_{16} можно снизить, увеличив высоту ректификационной колонки. Кубовый остаток колонки, представляющий перфтордиметилциклогексан с концентрацией UF_6 $1 \cdot 10^{-3}$ мол. %, возвращается на стадию абсорбции.

Применение рассмотренной схемы позволяет практически нацело извлекать UF_6 из технологических газов, сконцентрировать его до требуемых кондиций и полностью регенерировать растворитель. Недостатком является сложность аппаратного оформления и необходимость работы под давлением (2,5—3,5 ат). Имеется также опасность загрязнения UF_6 фтористым водородом, так как он образует с UF_6 азетропные смеси.

7. ДРУГИЕ СПОСОБЫ УЛАВЛИВАНИЯ ГЕКСАФТОРИДА УРАНА

В качестве химического поглотителя для извлечения небольших количеств UF_6 может быть использована натронная известь (ХП-И), улавливание на которой происходит по механизму химической сорбции [50, 75]. Недостатком способа является сложность извлечения урана из поглотителя.

Для поглощения UF_6 из газов может быть использован раствор этаноламина [75]. В результате улавливания образуется металлорганический комплекс U(VI) . Выделение урана из раствора происходит количественно в виде гидроокиси при добавлении в него воды.

Поглощение UF_6 из сбросных газов может происходить при взаимодействии его с трихлорэтиленом в газовой фазе; конечным продуктом реакции является UF_4 [75]. При использовании в качестве восстановителя аммиака при 100—200°C образуется соль состава NH_4UF_5 [2], прокалка которой при 400—450°C дает UF_4 . В каче-

стве восстановителя UF_6 известны также водород, HCl , HBr [1, 3, 13, 23, 25].

Если обрабатывать сбросные газы, содержащие UF_6 , водяным паром, то конечным продуктом реакции является UO_2F_2 . Для очистки технологических и вентиляционных газов, содержащих небольшие количества UF_6 , часто применяют абсорбцию водой или щелочными растворами. Степень очистки колеблется от 50 до 90% и зависит от концентрации UF_6 в исходном газе, времени контакта газа с водой и конструкции абсорбера. Щелочные растворы дают больший эффект, чем вода. Достоинством этих способов является сравнительная простота процесса улавливания и возможность очистки больших газовых потоков, недостатком — сложная переработка растворов с целью извлечения из них урана.

ГЛАВА 5

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ФТОРА ИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ГАЗОВ

Все более широкое применение фтора, обусловленное развитием новой техники, требует разработки эффективных способов улавливания его из сбросных технологических газов. Это диктуется как экономическими соображениями (высокая стоимость фтора и его соединений), так и, главным образом, санитарными требованиями (вредное воздействие этого газа на организм человека и растительность).

Наиболее важная область применения элементарного фтора — производство UF_6 , который используется для получения изотопа ^{235}U , необходимого для развивающейся атомной энергетики [2, 16, 17, 20, 22, 27, 29]. При получении UF_6 из UF_4 проблема количественного расхождения фтора в технологическом цикле удачно решена путем введения операции вторичного использования фтора с подачей на эту стадию UF_4 с избытком, равным 50% стехиометрически необходимого количества [17, 20, 22, 27]. За две стадии фторирования использование фтора превышает 99%. Дополнительное извлечение фтора происходит на стадии улавливания UF_6 на UF_4 в реакторах кипящего слоя: при 204 °C совместно с UF_6 улавливается около 50% фтора, поступившего на эту операцию (см. гл. 4).

Во фторидных схемах переработки облученного ядерного горючего очистка сбросных газов от фтора указанным способом связана со значительными трудностями, так как применение для этой цели уранового топлива практически невозможно из-за его высокой активности. В связи с этим для очистки газов используют процессы, основанные на реакциях фтора с водой, щелочными растворами, углеродом, окислами, гидроокисями, карбонатами и другими неорганическими соединениями. При

этом одновременно решается другая не менее важная задача — очистка газов от летучих фторидов осколочных элементов и других радиоактивных изотопов.

Сбросные фторсодержащие газы, которые образуются при синтезе фторорганических и фторгалогидных соединений, высших фторидов переходных элементов, а также при производстве жидкого фтора, являющегося окислительным компонентом ракетных топлив, весьма специфичны по своему составу [11, 12, 25, 26, 28]. Этим объясняется большое разнообразие способов дегазации фтора.

Очистка сбросных технологических газов обычно осуществляется в несколько стадий, что вызывается жесткими требованиями к содержанию фтора в воздухе. Предельно допустимая концентрация элементарного фтора в воздухе рабочей зоны составляет $0,1 \text{ мг/м}^3$. Предельно допустимые разовая и среднесуточная концентрации фтора в воздухе населенных мест равна соответственно $0,02$ и $0,005 \text{ мг/м}^3$ [3].

Все более широкое использование фтора в различных отраслях науки и техники указывает на практическую значимость регенерации фтора из сбросных технологических газов.

1. АБСОРБЦИОННЫЕ СПОСОБЫ УЛАВЛИВАНИЯ ФТОРА

Поглощение фтора водой сопровождается образованием фтористого водорода, перекиси водорода, озона и дифторида кислорода [42, 45, 61]. Процесс может осуществляться через реакцию горения на поверхности раздела газ — вода с возникновением пламени фиолетового или пурпурно-голубого цвета или через более медленную неустойчивую реакцию, в которой не наблюдается горения.

Медленная реакция сопровождается кратковременными взрывами; эффективность улавливания фтора в значительной мере определяется продолжительностью реагирования. Уменьшение концентрации фтора в 100 раз достигается при контакте газа с водой в течение $4,5 \text{ сек}$, в 1000 раз — в течение $8,9 \text{ сек}$ [32]. Важным условием эффективного поглощения фтора является интенсивное разбрызгивание раствора в абсорбере или применение скруббера с насадкой. По данным работы [5], абсорбция газов водой обеспечивает очистку от фтора в сред-

нем на 96,2%. При этом концентрация фтора в газах снижается с 1600 до 60 мг/м^3 .

Реакция горения характеризуется интенсивным поглощением фтора. Производительность абсорбера возрастает в 10—12 раз при одновременном увеличении степени извлечения фтора; взрывов и хлопков не наблюдается. Чтобы обеспечить протекание процесса по указанному типу, в воду добавляют незначительные количества этилового и метилового спирта.

Основным недостатком улавливания фтора водой является опасность взрывов и хлопков. Сильные взрывы происходят в момент персхода медленной реакции в реакцию горения и сопровождаются выбросом пара и воды из скруббера. Процессом поглощения трудно управлять, так как обе реакции протекают в одинаковых условиях и одна стадия переходит в другую самопроизвольно и внезапно. По этим причинам улавливание фтора водой не рекомендуется для промышленного применения [57].

Поглощение фтора проходит устойчиво, если в качестве абсорбента применяют растворы КОН и NaOH [56—58]. Полное обезвреживание газов достигается в результате довольно продолжительного контакта (1—4 мин). Процесс протекает через стадию образования дифторида кислорода, заканчивающуюся в течение 1 сек. Большая часть времени затрачивается на реакцию щелочи с OF_2 ; скорость этой реакции возрастает с повышением концентрации щелочи с 0,3 до 10% [58]. Минимальная концентрация, которая необходима для эффективного поглощения OF_2 из газов, равна 2% [56].

Непрерывно действующая промышленная установка для поглощения фтора раствором щелочи описана в работе [56]. Абсорбция F_2 и HF происходит в башне, футерованной графитом. Процесс осуществляют противотоком: фторсодержащие газы вводят в нижнюю часть башни, а подогретый раствор щелочи подают через сопло в ее верхнюю часть. Раствор, содержащий NaF, поступает в реактор регенерации, куда непрерывно дозируют пульпу гашеной извести.

В результате химической реакции образуется мало-растворимый CaF_2 , а щелочь регенерируется. Пульпа стекает в отстойный бак, где раствор NaOH осветляется и поступает на сжигание исходных газов, а CaF_2 и избыточная известь оседают на дно. По мере накопления

осадка раствор из бака декантируется, а осадок перемешивается с водой и откачивается насосом. Оптимальные условия процесса — концентрация NaOH в растворе 5—8 мас. %; температура раствора, подаваемого в башню, 38—66 °C, количество гашеной извести, необходимой для перевода NaF в NaOH, 200—300% против стехиометрически необходимого.

Испытания показали, что установка обеспечивает дегазацию 27 кг фтора в сутки до остаточного содержания его в сбросных газах не более $3 \cdot 10^{-4}$ %. Использование гашеной извести устраняет возможность забивки коммуникаций фторидом натрия, растворимость которого в щелочи составляет около 1,5 мас. %. Одновременно это сводит к минимуму затраты на щелочь, так как для ее регенерации используется дешевый реагент.

В работе [39] приведены данные, характеризующие процесс абсорбции фтора раствором каустика в скруббере из монель-металла диаметром 200 мм, высотой 2000 мм. Лучшие показатели улавливания были достигнуты при концентрации каустической соды в растворе 5—10 мас. %. При циркуляции 8%-ного щелочного раствора и подаче в скруббер неразбавленного фтора содержание его в газах на выходе из аппарата не превышало $5 \cdot 10^{-4}$ мас. %. Разбавление поступающего фтора инертным газом до концентрации 45 об. % и ниже не снижало эффект улавливания. При совместном присутствии в технологических газах F₂ (20 об. %) и HF (34 об. %) оба компонента поглощались полностью. Аналогичные показатели по очистке сбросных газов достигнуты и при дегазации больших количеств фтора (280 кг/ч) в промышленном абсорбере диаметром 1220 мм [56].

При низкой концентрации NaOH в растворе (менее 5 мас. %) процесс поглощения становится неустойчивым: в скруббере периодически происходят взрывы, а содержание фтора в выходящих газах повышается до 0,02 мас. % и более. Поглощение фтора улучшается, если в разбавленный раствор каустика добавляется восстановитель Na₂S. При концентрации Na₂S 0,03 моль и выше обеспечивалось полное поглощение фтора. Аналогичные результаты были достигнуты в промышленном абсорбере. Эффективность поглощения фтора возрастает, если к раствору щелочи добавляются иодистые соли (KI и др.) [74].

Для извлечения фтора могут быть использованы водные суспензии гашеной извести [57]. Время контакта газа с раствором должно быть достаточно большим, так как известь по сравнению с растворами NaOH обладает меньшей реакционной способностью по отношению к образующемуся в процессе улавливания OF₂.

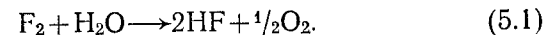
В качестве поглотителя фтора был испытан раствор аммиака [46]. При взаимодействии I₂ с водным раствором NH₃ в качестве продуктов реакции образуются N₂H₄, NH₄NO₂, N₂O, N₂ и O₂. Применение аммиачных растворов нежелательно из-за опасности воспламенения и взрыва.

Применение водного раствора Na₂CO₃ и суспензии CaCO₃ в воде, по-видимому, не обеспечивает полного обезфторивания газов, так как реакция с фтором сопровождается образованием дифторида кислорода [57]. Использование для той же цели растворов гидросульфатов калия и аммония, в зависимости от концентрации раствора, приводит к образованию персульфатов, фтористого водорода, фторсульфоновой кислоты, фторидов калия и аммония [47].

Из рассмотренных способов наилучший эффект достигается при улавливании фтора 5—10%-ными растворами NaOH и KOH. Эти абсорбенты применяются для очистки отходящих газов во фторидных схемах переработки облученного ядерного горючего [36, 48, 59, 74]. Поглощение фтора щелочами весьма эффективно, но сопровождается образованием значительного количества растворов, что нежелательно при работе с радиоактивными веществами.

2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФТОРА С ВОДЯНЫМ ПАРОМ

Первые попытки использовать водяной пар для связывания фтора были неудачными: реакция фтора с ним сопровождалась сильным взрывом [42]. Термодинамический анализ этого процесса показал [71], что если использовать предварительно нагретый фтор и перегретый водяной пар, то должна протекать реакция горения по уравнению



Исследования, выполненные на пилотной установке, подтвердили, что осуществление реакции (5.1) при вы-

сокой температуре с использованием перегретого пара не сопровождается взрывом [71].

Процесс горения протекал в горизонтальном реакторе, выполненном из монель-металла, диаметром 51 мм и длиной 3660 мм. Фтор и пар, которые предварительно нагреваются в калориферах, вводятся в реактор через сопло типа «труба в трубе»; по внутренней трубке диаметром 9,5 мм поступает фтор, по внешней диаметром 15,9 мм — пар. Горение происходит преимущественно в первой половине реактора; для отвода тепла наружная поверхность аппарата на расстоянии 1500 мм от входа газа оборудована змеевиком, по которому пропускается вода или пар.

Продукты горения из реактора поступают в вертикальный абсорбер диаметром 103 мм и длиной 2140 мм, где газы орошаются водой для извлечения HF и непрореагировавшего фтора. Материал башни — монель-металл.

Эффективность реагирования фтора зависит от температуры поступающих газов, концентрации фтора и избытка пара. При подаче разбавленного фтора (менее 50 мол. %) или использовании большого избытка водяного пара не достигается необходимой полноты реакции, так как выделяющегося тепла реакции недостаточно для поддержания температуры горения [71]. Оптимальными условиями для связывания фтора с исходной концентрацией 13—95 мол. % являются: 200—500 %-ный избыток пара против стехиометрически необходимого количества и предварительный подогрев поступающих газов до 400 °С. При указанных условиях производительность установки по фтору достигает 2,3—4,6 кг/ч, а степень реагирования F₂ с парами H₂O — 98,8—99,7 %.

При понижении концентрации фтора до 50 мол. %, увеличении избытка пара до 1000 % и уменьшении температуры газов до 260 °С степень реагирования снижается до 94,9—96,6 %.

Анализ продуктов реакции показал, что в них отсутствуют взрывоопасные OF₂ и H₂O₂, наличие которых характерно для реакции фтора с водой. Процесс горения предварительно нагретых фтора и водяного пара протекает ровно, без взрывов.

Рассматриваемый процесс выгоден при нейтрализации больших количеств фтора. Его достоинством явля-

ется высокая эффективность и небольшие эксплуатационные затраты, которые могут быть компенсированы при наличии потребителя образующейся плавиковой кислоты.

3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФТОРА С ВОДОРОДОМ И УГЛЕВОДОРОДАМИ

В промышленной практике широко используется метод очистки сбросных газов от фтора, основанный на взаимодействии его с водородом или природным газом [32, 42, 57]. При реакции фтора с водородом образуется HF, при реакции фтора с природным газом — фторо-

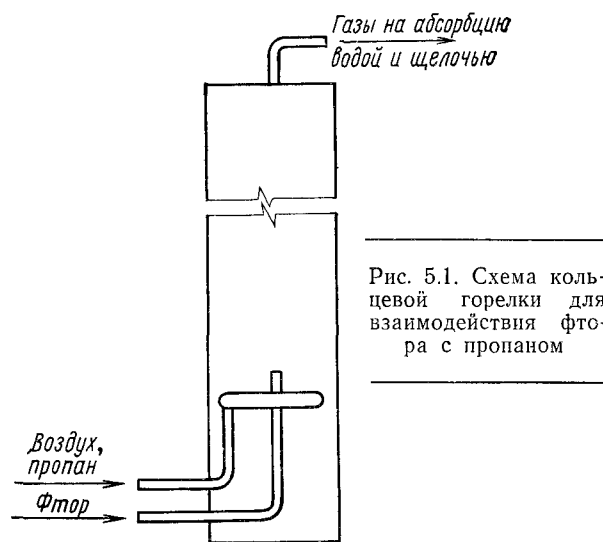


Рис. 5.1. Схема кольцевой горелки для взаимодействия фтора с пропаном

углероды и HF. В том и другом случае газообразные продукты горения необходимо дополнительно очищать от HF. Для этого газы пропускают через скрубберы, орошаемые водой или щелочными растворами.

Для осуществления процесса сжигания применяют различные типы горелок. На рис. 5.1 показана кольцевая горелка [32], в ней сжигаются углеводороды (бутан или пропан) с недостаточным количеством воздуха. Фторсодержащие газы направляются в конус факела. Кольцевая горелка диаметром 250 мм обеспечивает пере-

работку 50 кг фтора в 1 ч. Образующийся HF поглощается в двух скрубберах высотой 9 м, которые заполнены графитовыми кольцами размером 50 мм. Первый по ходу газа скруббер орошается водой, второй — раствором каустической соды.

На рис. 5.2 показана другая конструкция горелки, которая также обеспечивает эффективное взаимодей-

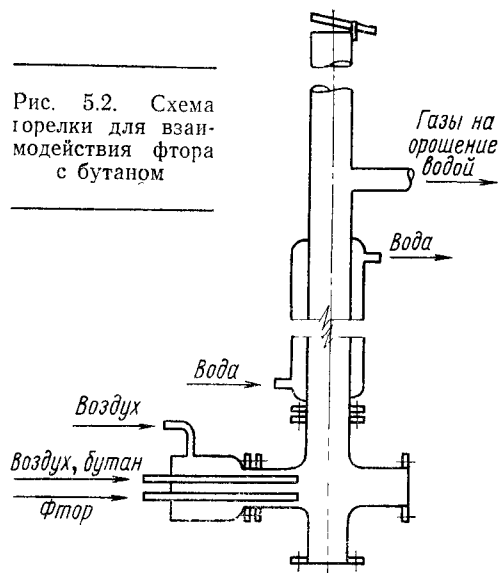


Рис. 5.2. Схема горелки для взаимодействия фтора с бутаном

ствие фтора с углеводородами [42]. При стационарной подаче фтора его реакция с пропаном и бутаном протекает весьма устойчиво, что является достоинством рассматриваемого способа. Фтористоводородная кислота, получаемая при орошении продуктов сгорания, может быть использована в технологическом цикле. Этот способ особенно удобен при нейтрализации значительных количеств фтора. Образующиеся фторуглероды — нейтральные газы, без запаха. Для осуществления процесса можно применять и другие углеводороды, например этилен, ацетилен, метан [23].

Реакция фтора с углеводородами может быть осуществлена лишь при определенных условиях. Необходи-

мо, чтобы в зону горения постоянно подавался окислитель, в качестве которого используют воздух, и сжигалось определенное количество углеводов независимо от концентрации фтора. Поэтому процесс невыгоден при больших изменениях концентрации фтора в сбросных газах. Другим недостатком способа является необходимость применения на стадии абсорбции оборудования, выполненного из коррозионно-устойчивых материалов (свинца, графита и др.).

Для нейтрализации фтора целесообразно использовать водород, так как он образуется в больших количествах одновременно с фтором при электролизе расплавов бифторида или трифторида калия.

Реакция фтора с водородом сопровождается большим тепловыделением. Температура факела зависит от соотношения реагирующих компонентов: максимальная температура (4300 °K) достигается при соотношении фтора и водорода в газовой смеси 1:1 [72]. При осуществлении этого процесса возникли трудности, связанные с задержкой реакции горения [32] и опасностью взрыва.

Исследованию химизма и кинетики реакции фтора с водородом, определению нижнего и верхнего пределов воспламенения в системе $H_2 + F_2$ в зависимости от температуры, состава газов и других параметров посвящено значительное число работ [1, 4, 6—9, 14, 15, 21, 24, 44]. Получены данные, доказывающие, что воспламенение протекает по цепному разветвленному механизму.

4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФТОРА С УГЛЕРОДОМ

Активированный уголь известен как один из лучших поглотителей газов. Были сделаны многочисленные попытки использовать его, а также другие формы угля для улавливания фтора.

Графит по отношению к фтору оказался практически инертным до 400 °C [50], хотя отмечается [57], что при 100 °C в среде фтора он становится хрупким и ломким. При 420—500 °C продуктом реакции является монофторид углерода (CF). Условия образования CF, его структура и свойства изучены в работах [66, 75]. В интервале температур 420—700 °C реакция фтора с графитом сопровождается вспышками, а при температурах выше 700 °C наблюдается спокойное горение с образованием смеси фторуглеродов (CF_4 , C_2F_6 и др.) [57, 66—68].

Ацетиленовая сажа сгорает во фторе при комнатной температуре; процесс сопровождается сильным разогревом [50]. Древесный уголь загорается в потоке фтора при 15°C [33]. В качестве продуктов реакции образуется сложная смесь фторуглеродов (CF_4 , C_2F_6 , ..., C_3H_{12}). Наблюдается тенденция к образованию низкомолекулярных фторуглеродов с повышением температуры и концентрации фтора [67, 68].

Осуществление процесса обесфторивания с помощью древесного угля связано с трудностями. Выделение большого количества тепла при реакции затрудняет выбор, повышает требования к оборудованию [57, 58]. Еще более важно то, что фтор реагирует с древесным углем со взрывом или с образованием соединений, которые при ударе взрываются (CF) [57, 63].

Поглощение фтора углеродом без взрывов и хлопков, очевидно, возможно только при температурах ниже 0°C. Это подтверждается результатами работы [55], в которой приведены данные по сорбции фтора коксовым углем, прокаленным при 700°C.

Таким образом, из различных форм углерода для связывания элементарного фтора в отходящих газах наиболее приемлем древесный уголь, образующий с ним малотоксичные газообразные фторуглероды. Поскольку процесс улавливания сопровождается хлопками и взрывами, рассматриваемый способ не может применяться для поглощения значительных количеств фтора. Тем не менее, исследования в этом направлении продолжаются.

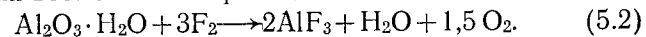
Описано [59] применение древесного угля в качестве поглотителя фтора при фторировании облученных материалов. Интерес к этому поглотителю обусловлен, по-видимому, тем, что он обеспечивает эффективную очистку сбросных газов от продуктов деления. По данным многих исследователей [13, 30, 31, 37, 41, 69, 73], древесный уголь является одним из лучших поглотителей Te , Tc , I , Kг , Xe и других газообразных продуктов деления.

5. УЛАВЛИВАНИЕ ФТОРА НА АКТИВИРОВАННОЙ ОКСИ АЛЮМИНИЯ

Для улавливания фтора может быть применена гранулированная или порошкообразная Al_2O_3 .

Поглощение фтора на гранулированной окиси алюминия проводят в вертикальных цилиндрических колон-

ках. Процесс улавливания протекает с образованием AlF_3 и сопровождается выделением большого количества тепла и разогревом слоя поглотителя до 1000°C [52]. Емкость Al_2O_3 по фтору достигает 0,85 г/г или 90% теоретически возможной по реакции



Концентрация фтора на выходе из адсорбера не превышает $5 \cdot 10^{-3}$ мас. %.

В случае разогрева поглотителя до температуры выше 1000°C происходит его спекание, что затрудняет последующую разгрузку из адсорбера. Повышение температуры может также вызвать сильную коррозию аппаратуры. Для предотвращения этих нежелательных явлений ограничивают количество газа, пропускаемого через один аппарат. Максимально допустимый удельный расход фтора, выше которого происходит спекание, составляет 0,8—0,9 л/(см²·ч) [41, 52]. Этот показатель приведен для адсорбера диаметром 100 мм. С увеличением сечения адсорбера теплоотвод ухудшается и удельный расход фтора должен быть снижен.

Для улавливания больших количеств фтора его пропускают через параллельно работающие колонки. Для предотвращения спекания активированной Al_2O_3 фтор также разбавляют до 5—10%-ной концентрации. В этом случае удельный расход фтора может быть увеличен.

Несмотря на высокие показатели, достигаемые при улавливании фтора в неподвижном слое гранулированной Al_2O_3 , возможности этого способа ограничены из-за низкой производительности адсорберов и опасности спекания. Наблюдается также разрушение поглотителя и пылеунос. Указанные недостатки устраняются при использовании адсорберов со взвешенным слоем активированной Al_2O_3 . При улавливании фтора в реакторе кипящего слоя обеспечивается хорошая теплопередача, предотвращается рост температуры слоя поглотителя и его спекание. Результаты испытаний реактора с подвижным слоем активированной Al_2O_3 приведены в работе [52].

Опыты проводились в никелевом реакторе, диаметр которого в зоне ожижения составлял 51 мм, а в верхней части — 76 мм; высота реактора равна 635 мм. В верхней части реактора имелось два фильтра из спеченного никеля. Для нагрева и охлаждения реакционной

зоны внешняя стенка реактора оборудована змеевиком. В нижней газораспределительной части аппарата насыпан слой гранул диаметром 9,5 мм. В качестве поглотителя применялась порошкообразная активированная Al_2O_3 , которая после сушки при 300—400 °С отвечала составу $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и имела удельную поверхность 260—290 м²/г. В процессе испытаний изучалось влияние различных параметров процесса на емкость поглотителя. Этот показатель рассчитывался для момента времени, когда концентрация фтора в газе достигала $2 \cdot 10^{-2}\%$.

Найдено, что при прочих равных условиях опыта с изменением температуры от 300 до 400 °С емкость поглотителя возросла на 0,307 г/г; при дальнейшем повышении температуры от 400 до 450 °С емкость алюмогеля существенно не увеличилась и составила соответственно 0,797 и 0,803 г/г. При увеличении отношения высоты слоя к диаметру с 3 до 6 емкость возросла на 0,178 г/г, а увеличение размера частиц с 180 до 390 мкм привело к уменьшению емкости поглотителя на 0,162 г/г. Изменение концентрации фтора в поступающих газах в пределах 7—75% на емкости существенно не сказалось; в опытах с высокой концентрацией фтора требовалось охлаждение стенок реактора. Расход газа также заметно не влиял на эффективность поглощения фтора.

Испытания показали, что улавливание фтора на активированной Al_2O_3 в реакторе кипящего слоя весьма эффективно. При оптимальных условиях (температура 400 °С, $L/D=6$, $d=183$ мкм) емкость поглотителя равна 0,8 г/г, концентрация фтора в проскоке не превышает $5 \cdot 10^{-3}\%$.

Применение реактора с подвижным слоем позволяет резко увеличить производительность поглотительных установок: расход фтора на единицу сечения реактора в случае использования Al_2O_3 с частицами размером 0,15—0,30 мм составляет 11 л/(см²·ч), что в 13 раз больше, чем в реакторе с неподвижным слоем поглотителя. При использовании Al_2O_3 с частицами размером 0,30—0,59 мм расход фтора может быть повышен до 39 л/(см²·ч), но емкость поглотителя при этом несколько снижается. Достоинством реактора с псевдоожиженным слоем является возможность автоматизации загрузки и выгрузки поглотителя для захоронения, что особенно важно при работе с радиоактивными веществами.

По-видимому, активированная Al_2O_3 является одним из наиболее перспективных хемосорбентов во фторидных схемах переработки облученных материалов. Примеры использования ее в таких схемах даны в работах [18, 34, 37, 41, 52, 64, 73]. Большая стоимость активированной Al_2O_3 по сравнению с содой, известняком и другими поглотителями компенсируется тем, что она обеспечивает комплексное извлечение F_2 , HF и UF_6 (см. гл. 3 и 4), а также является эффективным поглотителем газообразных продуктов деления (теллура и др.) [37, 41, 73].

6. УЛАВЛИВАНИЕ ФТОРА НА НАТРОННОЙ ИЗВЕСТИ

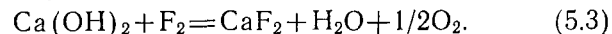
Из опубликованных данных [40, 50] известно, что фтор активно реагирует с гидроксидами щелочных и щелочноземельных металлов. Твердые NaOH и $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ взаимодействуют с фтором уже при 0 °С; газообразные продукты реакции состоят из кислорода и незначительного количества дифторида кислорода. Свежеприготовленные гидроокиси натрия, калия и кальция реагируют с фтором уже при —78 °С.

Из гидроокисей техническое применение для улавливания фторсодержащих газов нашла натронная известь (ХП—И), которая представляет собой смесь гидроокисей кальция (96%) и натрия (4%) и выпускается промышленностью в гранулированном виде (ГОСТ 6755—53). Натронная известь, так же как активированная Al_2O_3 , может быть использована для комплексной очистки сбросных газов от фторсодержащих компонентов. Как отмечалось в гл. 3 и 4, она является эффективным поглотителем HF и UF_6 . В работе [37] приведены данные по улавливанию фтора, трифторида хлора и монофторида хлора на натронной извести с частицами размером 1,4—3,3 мм. При начальной температуре сорбции 220 °С и линейной скорости газа в адсорбере 0,02 м/сек емкость поглотителя по фтору составила 0,3 г/г, по трифториду хлора — 0,3 г/г, по монофториду — 0,23 г/г. С увеличением скорости газа от 0,02 до 0,06 м/сек емкость натронной извести по указанным компонентам уменьшается.

Натронная известь обеспечивает значительное улавливание фтора из сбросных газов; при линейной скорости газа в адсорбере 0,05 м/сек и температуре слоя 150—200 °С концентрация фтора уменьшается с 5 до

$1 \cdot 10^{-5}$ об. %. Улавливание достаточно эффективно и при низких температурах, но емкость поглотителя несколько снижается; при 65°C и линейной скорости газа $0,02 \text{ м/сек}$ емкость натронной извести по фтору составляет $0,17 \text{ г/г}$.

Реакция фтора с натронной известью весьма экзотермична (112 ккал/моль), что приводит к сильному разогреву слоя поглотителя и его спеканию. Чтобы избежать этого, необходимо поддерживать температуру в слое не выше $350\text{—}400^\circ\text{C}$. Это достигается охлаждением реактора или разбавлением поступающего на дегазации фтора до концентрации $5\text{—}10$ об. %. Температура в адсорбере должна быть не ниже $110\text{—}125^\circ\text{C}$, так как при более низкой температуре образующаяся по реакции (5.5) вода превращает гранулы в пастообразную массу, вследствие чего резко возрастает гидравлическое сопротивление слоя поглотителя:



Благодаря высокой эффективности очистки натронная известь может найти применение для санитарной очистки сбросных газов при небольшом содержании в них фтора, HF и других фторсодержащих газов. Этот поглотитель удобен и для очистки сбросных газов в лабораторных установках [10]. Перспективно использование натронной извести во фторидных схемах переработки ядерного горючего, так как она при $200\text{—}300^\circ\text{C}$ кроме фтора эффективно поглощает фториды Te, Ru, Sb, Mo и другие продукты деления [37, 41].

7. ДРУГИЕ СПОСОБЫ УЛАВЛИВАНИЯ ФТОРА

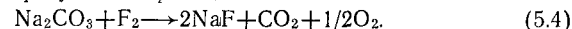
Кроме описанных выше реакций фтора в газовой фазе, известны способы нейтрализации фтора с помощью SO_2 [52, 59] и NH_3 [46, 51].

При взаимодействии фтора с SO_2 образуется сульфурил, который может быть при необходимости сконденсирован и использован по назначению. Недостатком способа является трудность дозирования SO_2 , особенно при изменении во времени концентрации фтора в отходящих газах. Избыток одного из реагирующих компонентов вызывает необходимость дополнительной очистки газов щелочным раствором. При реагировании фтора с NH_3 достигается эффективное связывание фтора, но требуется дополнительная операция для очистки сбросных газов [51].

В качестве химических поглотителей, пригодных для извлечения фтора из сбросных газов, кроме активированной Al_2O_3 и гидрооксидов могут быть использованы природные минералы (доломит, известняк [52], гипс [54]), кальцинированная сода [52], сульфит и сульфат

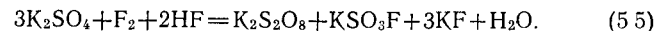
натрия [62], окислы металлов (FeO , CuO , свежеприготовленная CaO и др.) [35, 40, 60, 65], хлориды, бромиды, иодиды [19, 26, 32, 50, 57], а также фториды с термической валентностью (CoF_2 , AgF и др.) [11, 32, 38, 49, 53, 57, 58, 60, 70].

Процесс поглощения фтора кальцинированной содой изучался Холмсом [52] в реакторе кипящего слоя при температуре 400°C , концентрации фтора 10 об. %, размере частиц $0,15\text{—}0,25 \text{ мм}$, отношении высоты слоя к диаметру 6. При указанных условиях достигалось количественное извлечение фтора. Проскок фтора происходил при достижении емкости $0,32 \text{ г/г}$ (90% теоретически возможной). Кальцинированная сода может быть использована для поглощения летучих фторидов осколочных элементов благодаря реагированию последних с NaF, который образуется по реакции

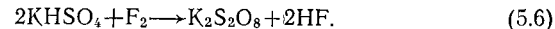


При аналогичных параметрах процесса было изучено поглощение фтора известняком. Емкость известняка была значительно ниже, чем кальцинированной соды, и составила $0,045 \text{ г/г}$ (12% стехиометрически возможной). Авторы [52] отмечают, что в данном случае скорость процесса контролируется диффузионными факторами.

Выполнены исследования по применению в качестве поглотителей фтора различных серусодержащих соединений. При воздействии фтора на безводные сульфаты калия или аммония не происходит окисления этих солей [47]. В присутствии HF протекает следующая реакция:

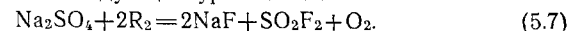


Гидросульфаты калия и аммония реагируют с фтором и в отсутствие HF:



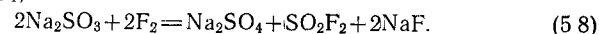
Аналогично протекают реакции и в водных растворах.

Взаимодействие фтора с сульфатом, сульфитом и тиосульфатом натрия изучено М. Пиконом и Л. Доманжем [62]. Реакция фтора с Na_2SO_4 описывается следующим уравнением:



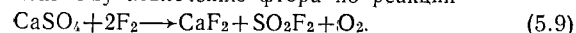
Полнота прохождения этой реакции зависит от температуры: при продолжительности реагирования 40 мин и температурах 100, 200 и 300°C степень превращения Na_2SO_4 в NaF составляет 2, 20 и 40% соответственно.

В результате взаимодействия фтора с Na_2SO_3 происходит образование Na_2SO_4 :



Реакция (5.8) протекает достаточно полно уже при 100°C . Взаимодействие фтора с тиосульфатом натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) носит более сложный характер.

Описано [54] применение гипса для улавливания смеси UF_6 , фтора и HF при комнатной температуре и размере частиц поглотителя $0,15\text{—}5,6 \text{ мм}$. В указанных условиях наблюдается преимущественное поглощение UF_6 . Повышение температуры до $60\text{—}100^\circ\text{C}$ приводит к более эффективному извлечению фтора по реакции



По сравнению с активированной Al_2O_3 и натронной известью этот поглотитель выделен тем, что реагирование с ним фторсодержащих компонентов не сопровождается сильным разогревом слоя по-

глотителя. Частицы гипса не разрушаются в процессе поглощения фтора и могут быть легко выгружены из адсорбера

Приведенные результаты исследований указывают на то, что к настоящему времени разработано много способов улавливания фтора из фторсодержащих газов. Каждый из них обладает преимуществами и недостатками. Выбор способа в значительной мере определяется количеством сбросных газов и концентрацией фтора в них.

Для связывания значительных количеств концентрированного фтора наиболее выгодно использовать реакции фтора с углеводородами с последующим извлечением образующегося HF растворами щелочей. Очистку больших объемов сбросных газов с небольшой концентрацией фтора лучше всего производить 5—10%-ными растворами щелочей.

Улавливание фтора из сравнительно небольших объемов отходящих газов с изменяющейся во времени концентрацией фтора и других фторсодержащих компонентов целесообразно осуществлять с помощью химических поглотителей. Их выбор зависит от количества нейтрализованного фтора. При высокой концентрации фтора и большом объеме сбросных газов лучше всего использовать более дешевые природные материалы — известняк, доломит и гипс.

При небольшом содержании фтора в сбросных газах целесообразно очищать их с помощью активированной Al_2O_3 , натронной извести и кальцинированной соды. Эти же поглотители рекомендуется использовать и при высокой концентрации фтора в сбросных газах, если они содержат летучие фториды осколочных элементов.

Необходимо отметить, что использование одного из рассмотренных способов не обеспечивает снижения содержания фтора в газах до санитарных норм. В производственных условиях обычно применяют несколько стадий очистки технологических газов, после чего их выбрасывают в атмосферу через трубы, высоту которых рассчитывают в каждом конкретном случае.

Выброс фторсодержащих газов без очистки, непосредственно в трубы, даже если они достаточно высоки, не рекомендуется [43, 49, 57]. Использование атмосферного разбавления неприемлемо при наличии в сбросных газах фтора, так как он даже в малых концентрациях оказывает сильнейшее воздействие на растительный и животный мир.

ГЛАВА 6

ПОЛУЧЕНИЕ ФТОРИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ

1. ПОЛУЧЕНИЕ КРЕМНЕФТОРИСТЫХ НАТРИЯ И КАЛИЯ

Технический Na_2SiF_6 выпускается в виде мелкокристаллического порошка серого цвета. По ГОСТ 87—66 продукт должен удовлетворять следующим требованиям:

Показатель	Высший сорт	1-й сорт	2-й сорт
Содержание Na_2SiF_6 , % (не менее)	98	95	93
Содержание свободной кислоты в пересчете на HCl, % (не более)	0,1	0,15	0,15
Содержание влаги, % (не более)	1	1	1

Чистый Na_2SiF_6 имеет белый цвет, плотность $2,7 \text{ г/см}^3$; растворимость его при 25°C на 100 г воды составляет 0,76 г. Он применяется в качестве инсектицида, в цементной промышленности, при производстве эмалей и для других целей, а также может служить исходным продуктом для получения большого количества фтористых соединений. NaF, Na_3AlF_6 , HF и др. Технический продукт не слеживается, легко перевозится.

Сырьем для получения Na_2SiF_6 является H_2SiF_6 , образующаяся в производстве фосфорных удобрений [14].

Na_2SiF_6 получают также на криолитовых заводах в процессе обескремнивания плавиковой кислоты [6]. В плавиковую кислоту, содержащую 1,5% H_2SiF_6 , добавляют рассчитанное количество раствора соды, для того чтобы осадить Na_2SiF_6 .

Разработан непрерывный метод получения Na_2SiF_6 из неосветленной H_2SiF_6 [39]. Отделение кристаллов Na_2SiF_6 от геля кремневой кислоты осуществляется в циклонах (рис. 6.1). Неосветленная H_2SiF_6 из сборника 1

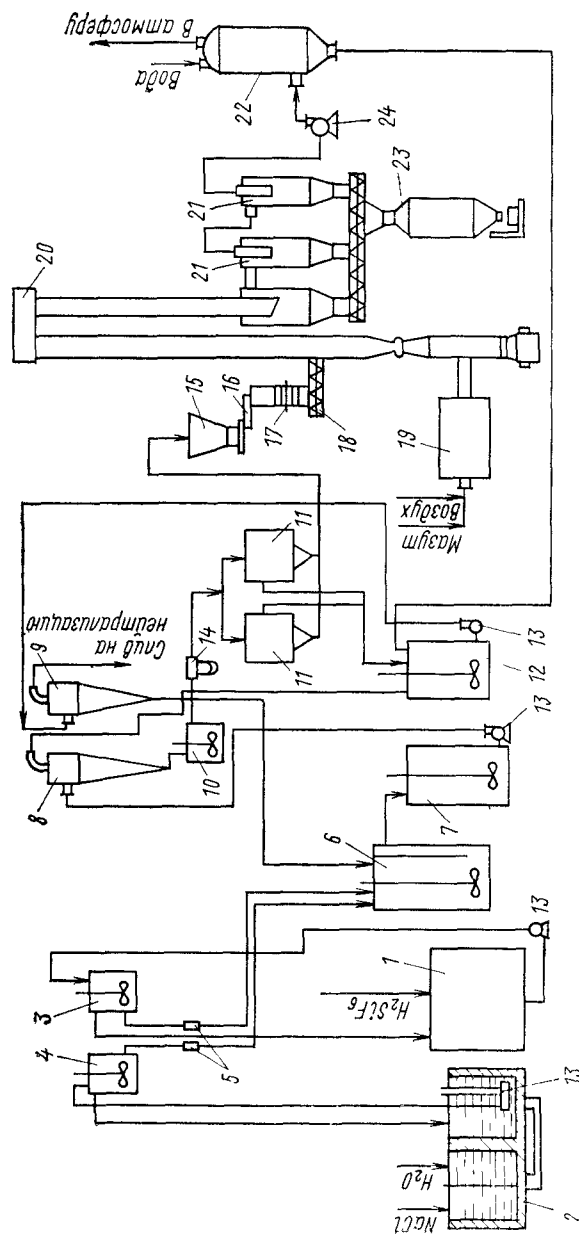


Рис. 61. Непрерывная схема получения Na_2SiF_6 [59]:

1 — сборник кислоты, 2 — склад мокрого хранения соли; 3 — напорный бак кислоты; 4 — напорный бак раствора соли; 5 — центрифуга; 6 — реактор; 7 — сборник сливной фракции; 8, 9 — гидроциклоны; 10 — сборник песковой фракции; 11 — центрифуга; 12 — сборник основной фракции; 13 — насос; 14 — автоматический управляемый клапан; 15 — бункер основного продукта; 16 — питатель; 17 — рыхлитель; 18 — шнек; 19 — труба сушилка; 20 — циклон; 21 — циклон; 22 — скруббер; 23 — бункер; 24 — вентилятор

и раствор NaCl из бассейнового растворителя 2 насосом подается через баки постоянного уровня 3 и 4 в реактор 6 и далее в 7, откуда насосом 13 пульпа подается в гидроциклон первой ступени 8. Из гидроциклона Na_2SiF_6 через промежуточную емкость 10 и автоматически управляемый клапан 14 поступает на центрифугу 11, откуда основной фильтрат поступает в сборник 12, а промывные воды используются для очистки топочных газов из сушилки в скруббере 22. Отфугованный Na_2SiF_6 подается в бункер 15, откуда питателем 16 с помощью рыхлителя 17 и шнеком 18 передается в трубу-сушилку 20. Сухой Na_2SiF_6 отделяется в циклонах 21 и поступает в бункер 23. Циклоны обеспечивают выделение Na_2SiF_6 из газового потока на 98,4—98,5%. Отходящий газ вентилятором 24, который обеспечивает работу всей системы сушки, через промывной скруббер 22 выбрасывается в атмосферу.

Сливная фракция из гидроциклона 8 направляется в емкость 12, откуда вместе с отфугованным маточным раствором подается в гидроциклон второй ступени 9. Песковая фракция из гидроциклона возвращается в реактор 6, а сливная фракция, содержащая всю кремневую и соляную кислоты и избыток NaCl , удаляется на станцию нейтрализации. Общий выход в готовый продукт по схеме составляет 92%.

В связи с тем, что промышленность фосфорных удобрений переходит на получение сложных удобрений, необходимо в больших количествах получать экстракционную H_3PO_4 . В процессе ее производства без применения специальных мер выделение фтористых соединений в газовую фазу невелико и почти весь фтор остается в H_3PO_4 . Поэтому большой практический интерес представляет выделение кремнефтористых солей натрия и калия непосредственно из экстракционной фосфорной кислоты.

Выделению кремнефтористых солей из экстракционной фосфорной кислоты посвящено много работ. Впервые этот метод описан А. А. Соколовским с соавторами в 1940 г. [59]. Аналогичная работа опубликована в Англии в 1961 г. [97]. Запатентованы методы выделения Na_2SiF_6 с предварительной очисткой H_3PO_4 , позволяющие получить продукт более высокого качества. При этом обращается внимание на получение хорошо филь-

тующихся осадков В патенте [100] предложено к неочищенной H_3PO_4 добавлять сульфат-ионы (преимущественно в виде H_2SO_4) до концентрации 1,5—2,5%, общего количества H_3PO_4 В этом случае большая часть CaSO_4 выпадает в осадок, который отделяется

Содержание кальция в очищенной таким образом H_3PO_4 не должно превышать 0,29% в пересчете на CaO Избыточное содержание кальция вредно сказывается на образовании осадка Na_2SiF_6 Он становится хлопьевидным, уменьшается скорость роста и осаждения кристаллов, в связи с чем затрудняется его фильтрация После отделения CaSO_4 в осветленную H_3PO_4 добавляется раствор NaOH с Na_2SiO_3 Причем только NaOH служит поставщиком ионов натрия для образования Na_2SiF_6 , а Na_2SiO_3 необходим для образования хорошо фильтрующегося осадка Избыток его вреден

В патенте [100] H_3PO_4 предварительно отфильтровывали от CaSO_4 и очищали от органических примесей Затем к фильтрату, содержащему 15—45% P_2O_5 и 1—1,5% фтора, добавляли количество соединения натрия (Na_2CO_3 , NaOH , Na_3PO_4 , Na_2SO_4 или их смеси), превышающее стехиометрическое в 1,5—3 раза, в присутствии NaF или NaHF_2 В этом случае получается весьма чистый Na_2SiF_6 .

В работе [82] дигидратную H_3PO_4 отстаивали в течение 12 ч, отделяли от осадка, нагревали до 65°C для предотвращения выпадения CaSO_4 и добавляли соду Избыток соды составлял 60% стехиометрически необходимого В отфильтрованном осадке содержалось 98% Na_2SiF_6

K_2SiF_6 получают такими же способами, как и Na_2SiF_6 В работе [82] описан процесс производства K_2SiF_6 99%-ной чистоты из H_2SiF_6 Принципиальная технологическая схема процесса приведена на рис. 62.

В ряде работ исследовалось получение K_2SiF_6 непосредственно из экстракционной H_3PO_4 [21, 59, 97] аналогично Na_2SiF_6 К сожалению, данные различных авторов [21, 59, 70, 72, 82, 83, 97, 100, 104, 105, 114] по осаждению Na_2SiF_6 и K_2SiF_6 из экстракционной H_3PO_4 по норме осадителей и условию осаждения довольно противоречивы В связи с этим были подробно изучены условия их выделения при обесфторивании H_3PO_4 [12, 19, 28, 40]

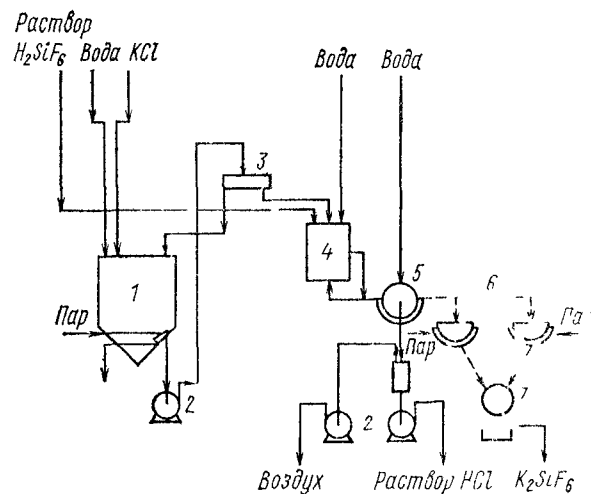


Рис 62 Принципиальная технологическая схема получения K_2SiF_6 [82]

1 — бак для приготовления раствора 2 — насосы 3 — фильтр 4 — реактор, 5 — фильтр 6 — сушилки 7 — упаковочное устройство

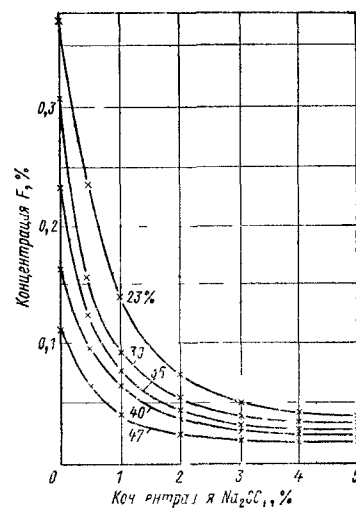


Рис 63 Зависимость растворимости Na_2SiF_6 в пересчете на фтор от концентрации Na_2SO_4 при 25°C (на кривых указана концентрация H_3PO_4 , % P_2O_5)

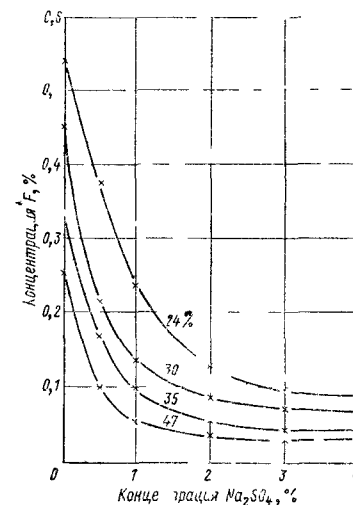


Рис 64 Зависимость растворимости Na_2SiF_6 от концентрации Na_2SO_4 при 50°C (на кривых указана концентрация H_3PO_4 , % P_2O_5)

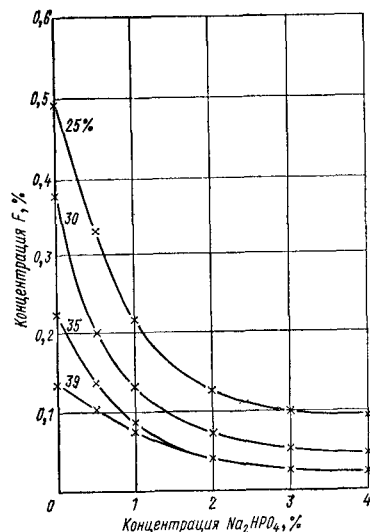


Рис. 6.5. Зависимость растворимости Na_2SiF_6 от концентрации Na_2HPO_4 при 50°C (на кривых указана концентрация H_3PO_4 , % P_2O_5)

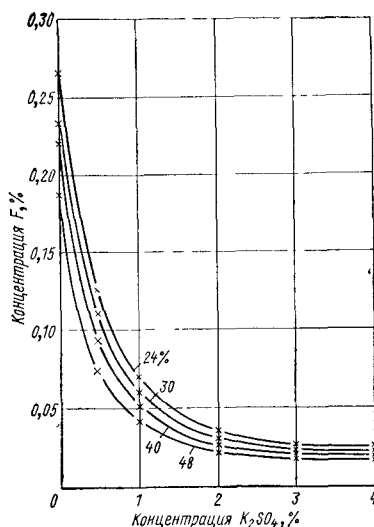


Рис. 6.6. Зависимость растворимости K_2SiF_6 от концентрации K_2SO_4 при 50°C (на кривых указана концентрация H_3PO_4 , % P_2O_5)

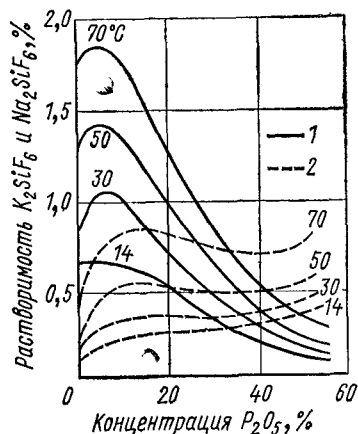


Рис. 6.7. Растворимость Na_2SiF_6 (1) и K_2SiF_6 (2) в H_3PO_4 [111]

А. Ф. Гафарова и др. исследовали растворимость кремнефторидов в H_3PO_4 различной концентрации в зависимости от концентрации солей натрия и калия при температуре 25 и 50°C [19, 28]. Данные по растворимости приведены на рис. 6.3—6.6. Растворимость Na_2SiF_6 и K_2SiF_6 в чистой H_3PO_4 приведена на рис. 6.7 [111]. Практически аналогичное действие на растворимость Na_2SiF_6 и K_2SiF_6 оказывают другие соли натрия и калия.

Способ осаждения Na_2SiF_6 и K_2SiF_6 из дигидратной

H_3PO_4 проверен на опытной установке [40] и осуществлен в промышленных условиях. Схема опытной установки приведена на рис. 6.8, а промышленной — на рис. 6.9. Скорость отстаивания и фильтрации Na_2SiF_6 и K_2SiF_6 зависит от условий их осаждения. В промышленных условиях (одновременная подача продукционной H_3PO_4 и раствора осадителя, приготовленного с использованием

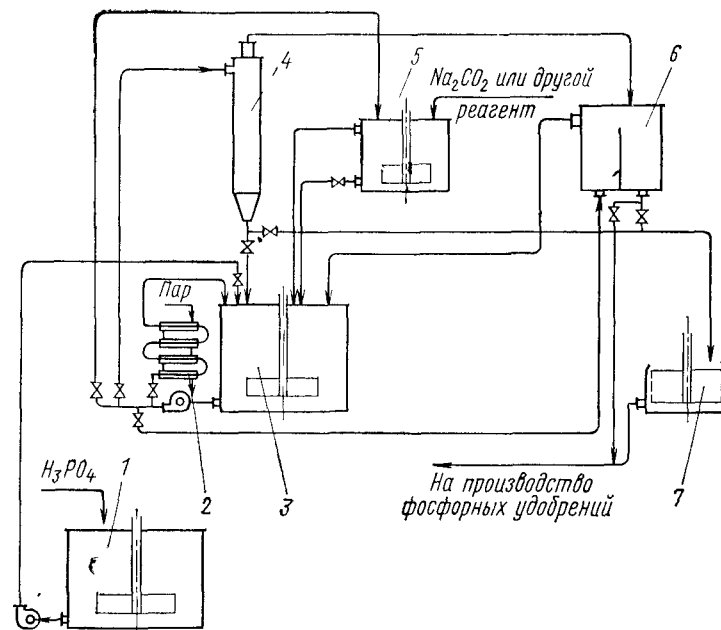


Рис. 6.8. Принципиальная схема опытной установки по осаждению Na_2SiF_6 и K_2SiF_6 из экстракционной H_3PO_4 :

1 — сборник продукционной H_3PO_4 ; 2 — теплообменник; 3 — реактор для осаждения; 4 — фильтр-сгуститель; 5 — реактор для приготовления раствора осадителя; 6 — щелевой дозатор; 7 — центрифуга ТВ-600-ГМ

1/5 исходной H_3PO_4 , 50°C , время смешения 30 мин, скорость вращения мешалки 30 об/мин) получены хорошо фильтрующиеся осадки кремнефторидов, содержащие 80—90% основного вещества. Главной примесью является фосфогипс. Для получения кондиционных кремнефтористых солей необходимо специальное осветление H_3PO_4 непосредственно перед их осаждением и гидроциклонирование осадков с целью выделения фосфогипса, как показано на рис. 6.9. Кондиционные кремнефторис-

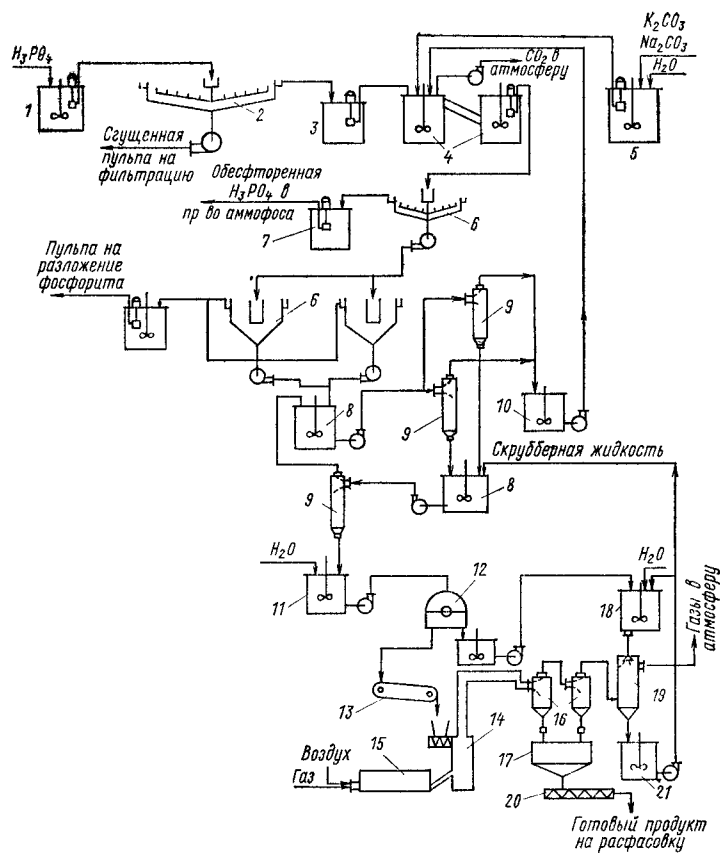


Рис. 69 Принципиальная промышленная аппаратурно-технологическая схема производства Na_2SiF_6 и K_2SiF_6 из экстракционной H_3PO_4 : 1 — приемная емкость исходной H_3PO_4 ; 2 — сгуститель фосфогипса; 3 — приемная емкость осветленной H_3PO_4 ; 4 — реактор для осаждения Na_2SiF_6 или K_2SiF_6 ; 5 — реактор для приготовления раствора-осадителя; 6 — сгуститель; 7 — приемная емкость обесфторенной H_3PO_4 ; 8 — емкости для распулповки кремнефторидов перед гидроциклонированием; 9 — гидроциклоны; 10 — приемная емкость верхнего слива гидроциклонов после первой стадии гидроциклонирования; 11 — емкость для распулповки нижнего слива второго гидроциклонирования перед центрифугированием; 12 — автоматическая центрифуга; 13 — транспортер; 14 — труба-сушилка; 15 — топка; 16 — батарейные циклоны для выделения кремнефторидов из газов; 17 — бункер готового продукта; 18 — напорный бак; 19 — скруббер для очистки отходящих газов от пыли; 20 — шнек; 21 — приемная емкость скрубберной жидкости

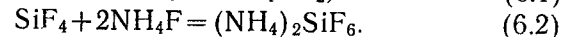
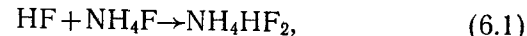
тые соли получают также путем обработки осадка HNO_3 (Т:Ж=1:2, 50 °С, время — 10 мин, концентрация кислоты 6—10%) с последующей водной промывкой.

Оптимальный расход осадителя при обесфторивании экстракционной H_3PO_4 (30% по P_2O_5) составляет для солей натрия 120—130%, а для солей калия — 104—105% от стехиометрии. При этом концентрация фтора в H_3PO_4 (с учетом проскока твердой фазы на фильтровальной ткани ТЛФ) находится в пределах 0,3—0,4%.

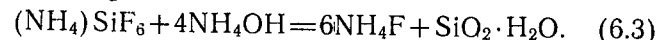
2. ПОЛУЧЕНИЕ ФТОРИД-БИФТОРИДА И КРЕМНЕФТОРИДА АММОНИЯ

Фторид-бифторид аммония, получаемый в промышленности, представляет собой белые кристаллические пластинки, содержащие 20,94% NH_4F и 69,27% NH_4HF_2 (всего 90,21%). Продукт сильно гигроскопичен и распыляется на воздухе. Содержание в нем кремнефторида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ находится в пределах 1,75—2,10%. Температура кристаллизации чистого NH_4HF_2 равна 126,2 °С, теплота плавления — 3,78 ккал/моль, температура кипения и теплота сублимации — соответственно 237 °С и 33,85 ккал/моль. Фторид аммония начинает разлагаться при температуре 160,3 °С и выше 300 °С распадается на NH_3 и HF [20, 27].

Фторид-бифторид аммония является весьма перспективным источником получения HF и сам служит хорошим фторирующим реагентом. Он может быть применен для синтеза комплексных фтористых солей Be, Al, Si, Ti, Zr, Fe, комплексных солей щелочных металлов и некоторых других соединений. Сущность процесса получения фторид-бифторида аммония [47, 66] состоит в следующем. Кремнефторсодержащие газы улавливаются оборотным раствором NH_4F :



Раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ подщелачивается NH_4OH до выпадения SiO_2 :



Образовавшийся после фильтрации SiO_2 раствор NH_4F упаривается до состава, отвечающего примерно 20% NH_4F и 80% NH_4HF_2 , который и представляет собой готовый продукт фторид-бифторид аммония.

С производством фторид-бифторида аммония тесно связана проблема получения «белой сажи», применяемой в производстве резины. Такой продукт образуется

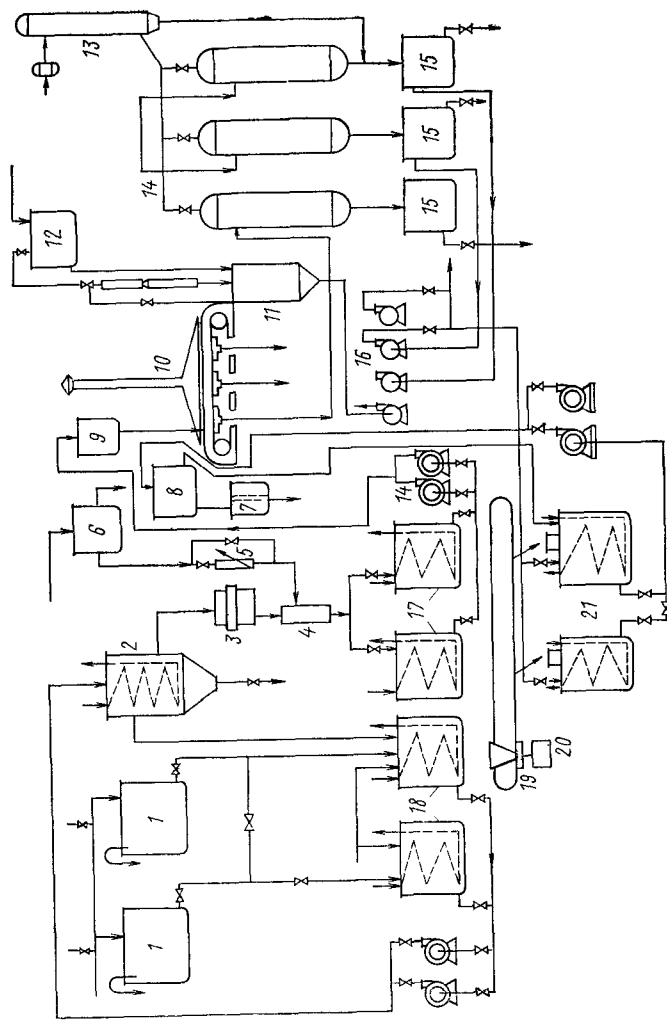


Рис. 6.10. Принципиальная технологическая схема производства фторид-бифторида аммония и «белой сажи» [66]:

1 — отстойник шлама кремнегеля и кремнефтористоводородной кислоты; 2 — теплообменник для раствора кремнефтористоводородной кислоты; 3 — целевой расходомер для раствора кремнефтористоводородной кислоты; 4 — смеситель; 5 — ротаметр для дозирования аммиака; 6 — напорный бак для воды; 7—9 — емкости для пульпы; 10 — дисковый вакуумфильтр; 11 — репульпатор; 12 — бак для суспензии «белой сажи»; 13 — центробежный насос; 14 — теплообменник; 15 — бак для пульпы; 16 — центробежный насос; 17 — теплообменник; 18 — реактор; 19 — теплообменник; 20 — конвейер; 21 — теплообменник.

в процессе нейтрализации промежуточного $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. На рис. 6.10 приведена упрощенная технологическая схема получения фторид-бифторида аммония и «белой сажи» [66]. В настоящее время данная схема претерпела некоторые изменения.

Кислый раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ [18—20% $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, 2% H_2SiF_6], полученный на стадии абсорбции кремнефторсодержащих газов оборотным раствором NH_4F , по трубопроводу из нержавеющей стали поступает в приемные емкости цеха фторид-бифторида аммония. При водной абсорбции раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ может быть получен и путем нейтрализации H_2SiF_6 раствором NH_4OH . Из приемных емкостей раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ подается в форсунку-смеситель, где он смешивается с определенным количеством 25%-ного раствора NH_4OH .

Для получения хорошо фильтруемой SiO_2 необходима точная дозировка реагентов. В пульпе поддерживается избыток NH_4OH не менее 0,9%.

Образующаяся в смесителе пульпа SiO_2 и NH_4F охлаждается в холодильниках-нейтрализаторах и центробежными насосами подается на дисковый вакуумфильтр. В качестве первого фильтрата получается 16—18%-ный раствор NH_4F . Далее паста SiO_2 подвергается двукратной репульпации и фильтрации на дисковых вакуумфильтрах, причем перед последней фильтрацией она дополнительно промывается 2%-ным раствором Na_2CO_3 для полного связывания фтора. Полученный после второй фильтрации раствор 8—9%-ной NH_4F подается на орошение абсорбционных камер.

Перед сушкой паста SiO_2 репульпируется скрубберной жидкостью из сушильного отделения. Сушка SiO_2 проводится в прямоточной сушилке топочными газами. Пульпа распыляется эжекционными форсунками при помощи сжатого воздуха. Рабочая температура газов в начале сушки составляет 880—900 °С. «Белая сажа» удаляется из сушилки через шлюзовые затворы и пневмотранспортом подается в расфасовочный бункер, где ее затаривают в крафт-целлюлозные мешки. Выходящие из сушилки газы проходят мультициклон для улавливания захваченной «белой сажи», которая затем присоединяется к товарному продукту. Газы очищаются в батарее циклонов, снабженных шлюзовыми затворами, проходят орошаемый водой скруббер и выбрасываются в атмосферу.

Для получения фторид-бифторида аммония раствор NH_4F после первой фильтрации (16—18%) поступает в подогреватель, где соковым паром выпарного аппарата нагревается до 60—70 °С. Из подогревателя раствор поступает в греющую камеру вертикального выпарного

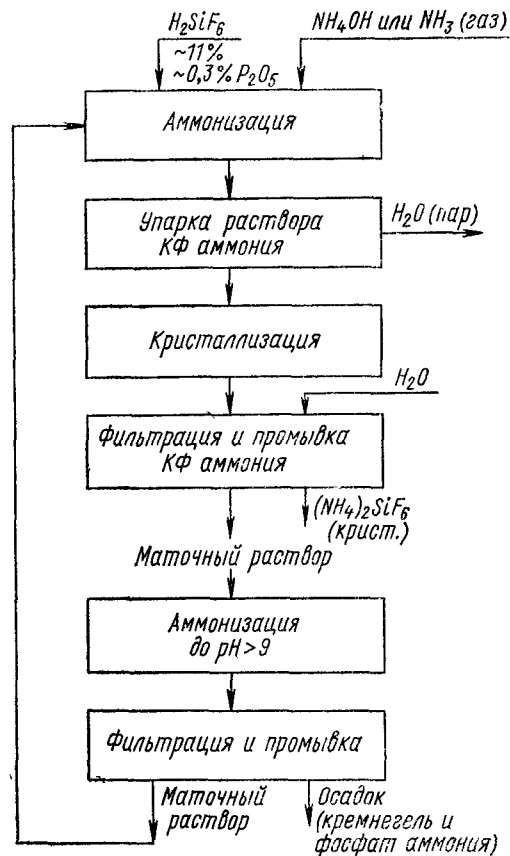


Рис. 6.11. Принципиальная технологическая схема получения $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ из H_2SiF_6 , загрязненной соединениями фосфора [63]

аппарата с выносным сепаратором, изготовленным из нержавеющей стали. Раствор упаривается до концентрации 60% NH_4F . Во втором выпарном аппарате, представляющем собой горизонтальный двухходовой теплообмен-

ник, раствор упаривается до 92%-ной концентрации NH_4F и NH_4HF_2 . Температура в аппарате 135—140 °С. Разряжение (0,4—0,5 атм) создается вакуум-насосом РМК-3, расположенным в конце системы. Из второго выпарного аппарата сплав через гидрозатвор поступает на охлаждаемые изнутри водой вальцы. Срезаемые с вальцов чешуйки фторид-бифторида аммония упаковывают в полиэтиленовые мешки. Выпарные аппараты из нержавеющей стали подвержены значительной коррозии и в последнее время заменены на графитовые.

Промышленностью освоено и производство $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ [14], применяемого в качестве антисептика для предохранения древесины от гниения и являющегося хорошим сырьем для получения HF.

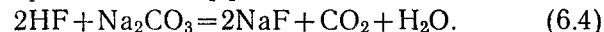
Раствор H_2SiF_6 (10—20%) нейтрализуется аммиачной водой при 2—5 °С. Остаточная кислотность не должна быть меньше 1%. Кристаллы $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ отделяют центрифугированием. Готовый продукт обычно содержит не менее 90% $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и влаги не более 7% (ГОСТ 10629—62). Принципиальная технологическая схема получения $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ из H_2SiF_6 , загрязненной соединениями фосфора, приведена на рис. 6.11 [63].

3. ПОЛУЧЕНИЕ ФТОРИСТОГО НАТРИЯ

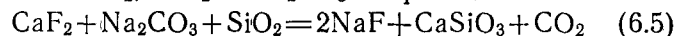
Свойства, применение

По внешнему виду NaF — кристаллический порошок белого или серого цвета в зависимости от содержания в нем примесей. По ГОСТ 2871—67 высший сорт NaF содержит 94%, а первый сорт — 84% основного вещества. Он широко применялся в качестве инсектицида для борьбы с некоторыми видами вредных насекомых, для уничтожения грызунов и обезлиствования хлопчатника перед его уборкой. В настоящее время основным потребителем NaF является алюминиевая промышленность.

На криолитовых заводах NaF получают путем обработки раствора HF содой [4]:



Осадок NaF отделяют от маточного раствора фильтрацией. Полученную пасту NaF сушат при 130—140 °С. Как промежуточный продукт NaF образуется при спекании смеси CaF_2 , SiO_2 и Na_2CO_3 по реакции

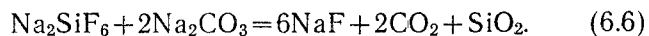


с последующим выщелачиванием NaF водой.

Значительный интерес представляет получение NaF из кремнефторсодержащих газов заводов по производству фосфорных удобрений. В качестве исходного продукта заслуживает внимания Na_2SiF_6 . Существует несколько способов переработки Na_2SiF_6 на NaF. От способа переработки зависит чистота продукта.

Получение фтористого натрия суспензионным способом

Содосуспензионный способ получения NaF основан на взаимодействии Na_2SiF_6 с Na_2CO_3 в присутствии воды [6]:

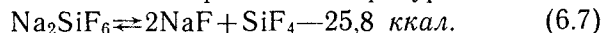


В результате экзотермической реакции образуется NaF в смеси с SiO_2 .

Для полноты прохождения реакции необходимо дополнительно подогревать реакционную смесь до 70°C и перемешивать ее в течение 30 мин [15, 16]. При этом удается получить NaF с содержанием около 75% основного вещества.

Получение фтористого натрия термическим способом

Исторически термический способ был первым способом получения NaF. Он был предложен С. И. Вольфовичем в 1925 г. [10] и заключается в разложении Na_2SiF_6 при прокаливании в интервале температур $580\text{--}620^\circ\text{C}$



Выделяющийся при разложении SiF_4 абсорбируется водой и в дальнейшем при обработке раствором поваренной соли образует Na_2SiF_6 . Упругость диссоциации Na_2SiF_6 составляет 786 мм рт. ст. при $894,5^\circ\text{C}$ [11, 76]. Промышленные испытания этого способа во вращающейся трубчатой печи показали возможность получения продукта, содержащего 87–89% NaF.

По данному способу получается низкосортный NaF. Это связано прежде всего с тем, что обогрев печи ведется изнутри продуктами сгорания углеводородного топлива. Применение наружного обогрева барабана печи приведет к образованию NaF, практически свободного от кремнезема. Помимо этого появляется возможность получить поток концентрированного SiF_4 , переработка которого будет описана далее.

Получение чистого фтористого натрия

Для получения NaF, пригодного для нужд алюминиевой промышленности, существует несколько способов.

Чистый NaF получают путем обработки продукта, содержащего 70% NaF, раствором NaOH [16, 75].

По другому способу [1] используют пересыщенные растворы NaF, из которых затем путем классификации и флотации отделяют гель кремневой кислоты [1]. Этот способ обеспечивает технологический выход по фтору 98%. Таким путем удастся получить продукт с содержанием NaF 96–97%.

Для получения чистого NaF применяют и так называемый поташный способ [13]. Он позволяет наряду с NaF высокого качества (98%) получать продукционный K_2CO_3 . До 1/3 образующегося K_2CO_3 выдается как товарный продукт, 2/3 расходуется для разложения K_2SiF_6 в замкнутом цикле производства. На рис. 6.12 приведена принципиальная схема производства NaF поташным способом [13].

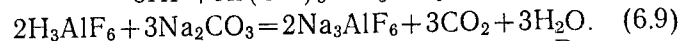
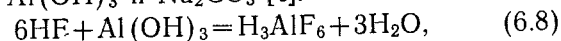
Предложен [74] способ получения NaF высокой чистоты путем обработки раствора H_2SiF_6 NH_4OH . После отделения раствора NH_4F от SiO_2 в него добавляют NaCl в присутствии NH_4OH , что способствует меньшему загрязнению продукта. Образовавшийся NaF фильтруют, промывают водой и сушат. Содержание NaF в нем превышает 99,5%.

4. ПОЛУЧЕНИЕ КРИОЛИТА И ФТОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ

Сырье, свойства, потребление

Главным потребителем криолита Na_3AlF_6 является алюминиевая промышленность, где он расходуется в электролизных ваннах для получения металлического алюминия.

Для получения AlF_3 и Na_3AlF_6 обычно используют растворы HF. При переработке ее на Na_3AlF_6 раствор нейтрализуют $\text{Al}(\text{OH})_3$ и Na_2CO_3 [4]:



Образующийся Na_3AlF_6 выпадает в осадок. Растворимость его в воде составляет 1 мас. ч. на 2730 мас. ч. воды. После сгущения пульпы Na_3AlF_6 получают пасту,

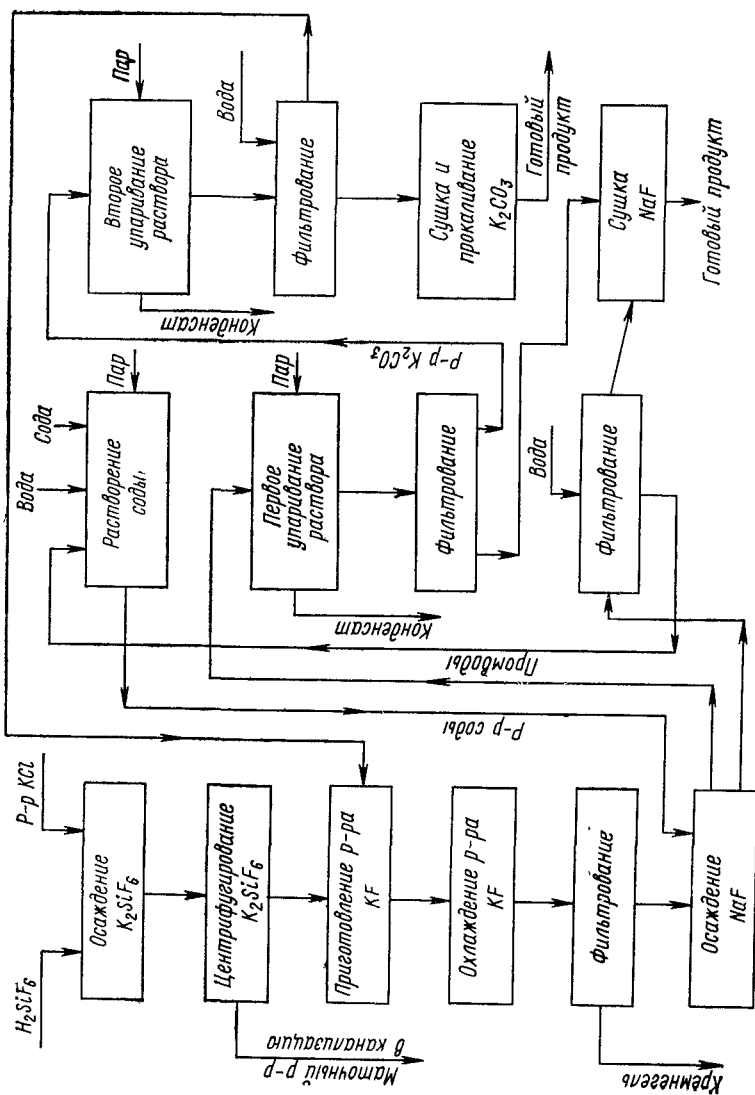
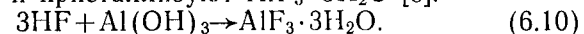


Рис. 6.12. Принципиальная технологическая схема производства NaF поташным методом [13]

содержащую 15—20% влаги, которую сушат в сушильных барабанах с внутренним обогревом.

Для получения AlF_3 раствор HF нейтрализуют $\text{Al}(\text{OH})_3$ [84] и кристаллизуют $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [6]:



Согласно ГОСТ 10561—63, синтетический Na_3AlF_6 выпускается двух марок — K_1 и K_2 (табл. 6.1).

Таблица 6.1

Состав искусственного Na_3AlF_6		
Состав	Содержание в пересчете на сухое вещество, %	
	K_1	K_2
F (не менее)	53,0	51,5
Al (не менее)	13,0	13,0
Na (не более)	31,0	31,0
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ (не более)	0,45	0,6
Сульфат (не более)	1,0	1,5
Влага (не более)	1,0	1,5

По ГОСТ 10017—62 AlF_3 должен удовлетворять составу, указанному в табл. 6.2.

Таблица 6.2

Требования к AlF_3	
Показатель	Нормы
Внешний вид и цвет	Порошок белого или бледно-розового цвета
Содержание F в пересчете на сухое вещество, % (не менее)	64,5
Содержание Al в пересчете на сухое вещество, % (не менее)	31,5
Содержание $\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ в пересчете на сухое вещество, % (не более)	0,5
Содержание SO_4 в пересчете на сухое вещество, % (не более)	1,3
Содержание влаги, % (не более)	6,5

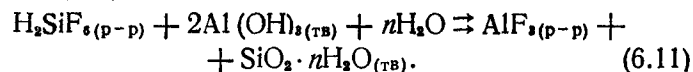
Себестоимость Na_3AlF_6 и AlF_3 при производстве их из отходящих газов заводов фосфорных удобрений значительно ниже по сравнению с их себестоимостью при получении из плавикового шпата на криолитовых заво-

дах. Однако для их получения можно использовать только чистые фторсодержащие газы, без примеси (или с очень малой примесью) P_2O_5 . Содержание P_2O_5 в Na_3AlF_6 не должно превышать 0,2%, поскольку присутствующий в нем фосфор в значительной мере снижает выход по току алюминия при электролизе.

Получение криолита и фтористого алюминия из растворов кремнефтористоводородной кислоты

Получению Na_3AlF_6 и AlF_3 из H_2SiF_6 посвящено большое число статей и патентов [63]. Здесь будут рассмотрены принципиальные направления в получении этих весьма важных для народного хозяйства продуктов.

В большинстве способов в 10—15%-ный раствор H_2SiF_6 , нагретый до 90—100°C, вводится техническая гидроокись алюминия:

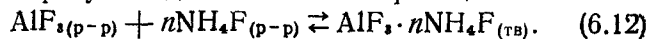


AlF_3 существует в α - и β -формах [98]. При температуре около 90°C образуется α -форма, а при более низкой β -форма. В α -форме AlF_3 растворим значительно лучше, чем в β -форме, и при 90—100°C образующаяся SiO_2 лучше фильтруется.

Получение кристаллического AlF_3 из его раствора осуществляется по двум вариантам [32].

По первому раствор AlF_3 нагревают, вводят в него затравочные кристаллы и перемешивают. AlF_3 кристаллизуется в виде тригидрата и после отделения от маточного раствора обезвоживается в барабанных печах. Маточные растворы направляются на абсорбцию фторсодержащих газов [26] или используются для получения Na_3AlF_6 . Полученный AlF_3 содержит не менее 64,5% фтора и до 6,5% влаги. Содержание P_2O_5 в нем не превышает 0,1%. Принципиальная технологическая схема этого процесса показана на рис. 6.13.

По второму варианту к раствору AlF_3 добавляют NH_4F и образуется двойная соль по реакции



Двойная соль после отделения от маточного раствора подвергается термическому разложению с получением NH_4F и AlF_3 , последний содержит 65—66% фтора и не более 2,0% влаги.

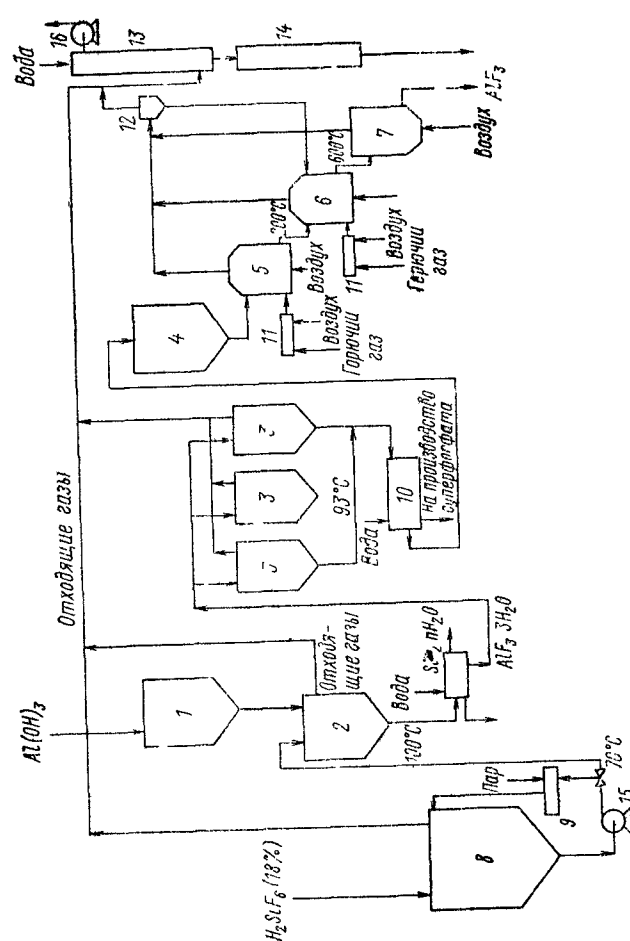


Рис. 6.13. Технологическая схема производства AlF_3 [32]:

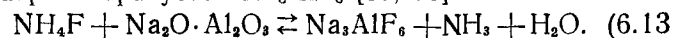
1 — реактор; 2 — кристаллизатор; 3 — бункер; 4 — сушильная печь с кипящим слоем; 5 — сушильный слой; 6 — устройство для охлаждения продукта; 7 — устройство для охлаждения продукта; 8 — бак для подогрева раствора; 9 — теплообменник; 10 — центрифуга; 11 — горелка; 12 — насос; 13 — вентилятор; 14 — бак с известняком; 15 — скруббер; 16 — вентилятор.

В работах [56—58] описано получение AlF_3 и «белой сажи» из 4—8%-ных растворов H_2SiF_6 . Удельная поверхность попутно образующейся «белой сажи» составляет $50 \text{ м}^2/\text{г}$. Процесс протекает при 90°C в автоклаве с мешалкой. В отличие от предыдущего способа $\text{Al}(\text{OH})_3$ подают в стехиометрическом количестве, необходимом для образования AlF_3 .

Если к раствору AlF_3 добавляют NaF [32], то получается Na_3AlF_6 , который фильтруется, сушится и выдается в качестве готового продукта.

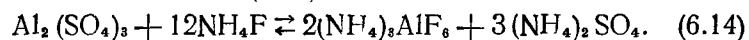
Получение криолита и фтористого алюминия из кремнефторида натрия, бифторида и фторида аммония

Получение Na_3AlF_6 и AlF_3 через аммиачные соли. При взаимодействии NH_4F или NH_4HF_2 с алюмосиликатом натрия образуется Na_3AlF_6 [68, 73]:



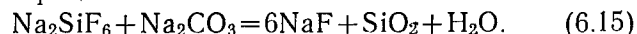
AlF_3 получают следующим образом: $\text{Al}(\text{OH})_3$ обрабатывается раствором NH_4F в течение 6—8 ч при температуре кипения. При этом выделяется газообразный NH_3 , который используется для поглощения кремнефтористых газов. В осадке образуется $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, который после прокаливания при $300\text{—}400^\circ\text{C}$ разлагается на AlF_3 , NH_3 и HF . HF и NH_3 направляют на стадию получения NH_4F .

Предложен также процесс получения $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ при взаимодействии $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и NH_4F :

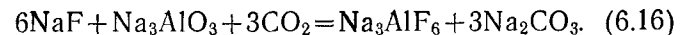


Побочный продукт производства $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ используется как удобрение.

Получение Na_3AlF_6 и AlF_3 через кремнефтористые соли. Na_2SiF_6 или K_2SiF_6 обрабатывают раствором Na_2CO_3 или K_2CO_3 [67, 94, 99]. Смесь нагревают острым паром. После выпадения SiO_2 его отделяют от раствора NaF фильтрацией:

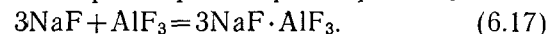


Затем вводят алюминат соответствующего металла в зависимости от получения K_3AlF_6 или Na_3AlF_6 с 10%-ным избытком алюминия и фтора против стехиометрии в криолите:



После удаления криолита фильтрацией отстоявшийся карбонатный раствор смешивается с новой порцией кремнефтористой соли. Физико-химические основы процесса изучены в работах [30, 31]. Описанный способ проверен на опытной установке и может применяться при переработке Na_2SiF_6 , не содержащего фосфатов.

По другому способу [64] осаждение Na_3AlF_6 проводится добавлением в раствор NaF раствора AlF_3 :



Этот способ испытан в промышленных условиях. Вместо раствора NaF целесообразно использовать кристаллический продукт.

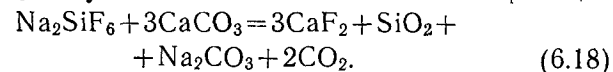
Таким образом, H_2SiF_6 и ее соли могут быть с успехом переработаны на AlF_3 и Na_3AlF_6 , что позволит в достаточной мере обеспечить сырьем алюминиевую промышленность.

5. ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО ФТОРИСТОГО КАЛЬЦИЯ

Одним из направлений переработки кремнефторсодержащих отходов является получение CaF_2 . Для этой цели могут быть использованы фторсодержащие газы и растворы, загрязненные соединениями фосфора, которые нельзя применять без дополнительной очистки в производстве AlF_3 и Na_3AlF_6 .

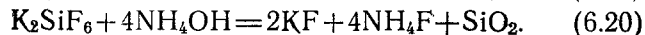
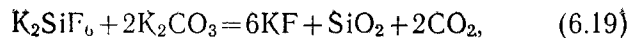
Получение фтористого кальция из кремнефторидов щелочных металлов

Существует несколько способов получения CaF_2 из Na_2SiF_6 и K_2SiF_6 . По одному из способов [41] конверсию Na_2SiF_6 ведут мелом или известняком по реакции



Водную пульпу Na_2SiF_6 и мела (в мольном соотношении 1:3) выдерживают при энергичном перемешивании в течение 20—30 мин; температура процесса $70\text{—}100^\circ\text{C}$. Применение данного способа ограничено низкосортностью образующегося продукта.

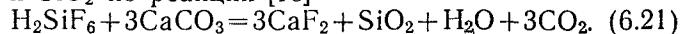
Известны также способы получения CaF_2 из K_2SiF_6 . Последний обрабатывается раствором K_2CO_3 или NH_4OH с образованием раствора KF или KF и NH_4F :



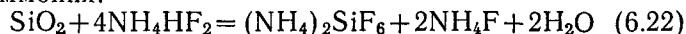
Образовавшиеся растворы после отделения SiO_2 обрабатывают мелом для осаждения CaF_2 . В результате процесса дополнительно получают продукционный K_2CO_3 или $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Получение фтористого кальция из кремнефтористоводородной кислоты

H_2SiF_6 нейтрализуется мелом до образования смеси CaF_2 и SiO_2 по реакции [16]



Обескремнивание CaF_2 проводят путем обработки влажной массы $\text{CaF}_2 + \text{SiO}_2$ раствором фторид-бифторида аммония:



Оставшийся CaF_2 фильтруют, промывают водой и сушат. Маточный раствор нейтрализуют NH_4OH для выделения SiO_2 :



Раствор NH_4F отделяют от SiO_2 и упаривают до образования NH_4HF_2 по реакции



Выделившийся NH_3 улавливается и в виде 25%-ного раствора возвращается в процесс. Принципиальная технологическая схема процесса показана на рис. 6.14.

Важнейшим условием осуществления рассматриваемого способа является получение хорошо фильтруемых осадков CaF_2 и SiO_2 . Установлено [16], что при подаче кислоты в меловую пульпу скорость фильтрации выпавшего осадка достигает $500\text{--}700 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ сухого вещества. При подаче меловой пульпы в кислоту фильтруемость осадка падает до $30 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$. Использование преципитированного мела для нейтрализации кислоты снижает скорость фильтрации осадка CaF_2 и SiO_2 до $180 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$.

Японский патент [87] рекомендует получать CaF_2 из H_2SiF_6 , содержащей примеси SiO_2 , добавлением к ней 15%-ного раствора метасиликата натрия при 10°C. Образовавшаяся при этом гидратированная SiO_2 после фильтрации, промывки и сушки представляет собой мелкодисперсный кремнезем с большой удельной поверхно-

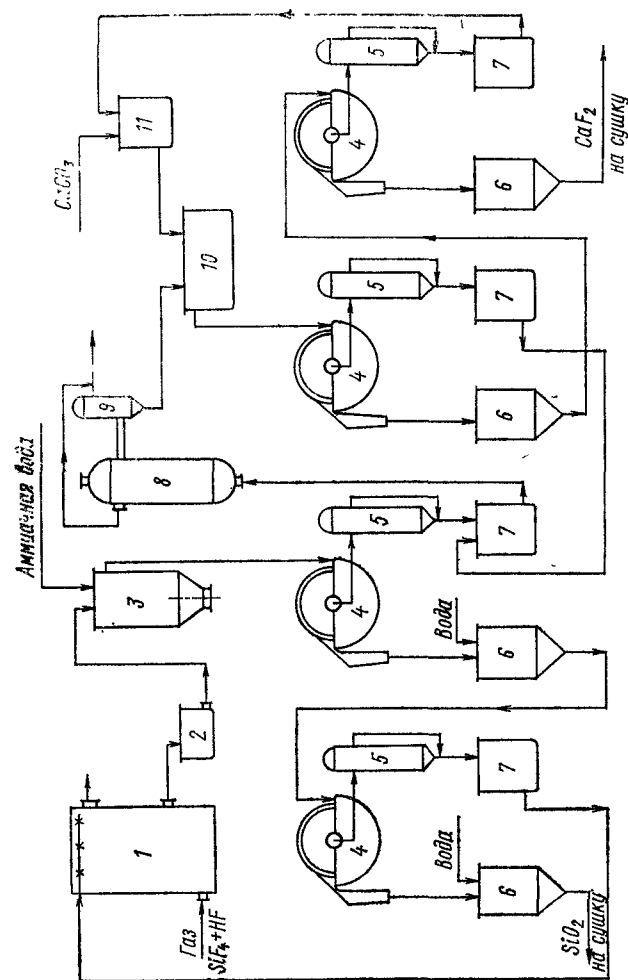


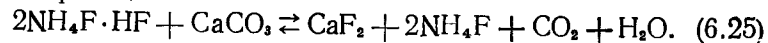
Рис. 6.14. Технологическая схема получения CaF_2 [16]:

1 — абсорбер; 2 — циркуляционный бак; 3 — нейтронизатор, 4 — фильтр; 5 — раствор; 6 — регулятор; 7 — сборник; 8 — выпарной аппарат; 9 — сепаратор; 10 — реактор; 11 — бак для приготовления пудлы CaCO_3 .

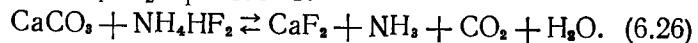
стью. После отделения SiO_2 к образовавшейся пульпе добавляют CaCl_2 . Таким путем получают хорошо фильтрующийся CaF_2 98,5%-ной чистоты.

Получение фтористого кальция из фторидов аммония

Полученный по схеме аммиачной абсорбции фторид-бифторид аммония [66] используется для получения CaF_2 по реакции

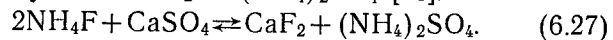


В патенте [107] сообщается о получении CaF_2 , а также фторидов других элементов (Zr, Ba, Sr, Li, Mg и др.) сухим способом — при взаимодействии известняка с расплавом NH_4HF_2 при 175°C:



Предложен также способ получения CaF_2 путем смешения раствора NH_4F с мелом при 80—95°C [42].

Огромное количество отвального фосфогипса, образующегося в производстве фосфорных удобрений (несколько миллионов тонн), диктует настоятельную необходимость его использования. Одним из возможных путей его переработки является конверсия фосфогипса с целью получения CaF_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [16]:



Этот процесс проверен в лабораторных и промышленных условиях [16]. Степень конверсии по фтору достигла 95%. Содержание CaF_2 составляло 88—90%. Основной примесью был неразложившийся CaSO_4 (около 6%; содержание SiO_2 не превышало 0,6%). Скорость фильтрации полученного таким путем CaF_2 50 кг/(м²·ч). Концентрация раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ находилась в пределах 20—22%.

Лабораторные опыты [16] показали, что синтетический CaF_2 легче разлагается серной кислотой, чем природный обогащенный плавиковый шпат, применяемый для получения HF.

В связи с острым дефицитом природного плавикового шпата во всем мире получение синтетического CaF_2 из кремнефторсодержащих продуктов производства фосфорных удобрений (и других производств) может найти широкое применение. Техничко-экономические расчеты показывают, что получение CaF_2 с последующей переработкой на HF является вполне рентабельным.

6. ПОЛУЧЕНИЕ ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА И ПЛАВИКОВОЙ КИСЛОТЫ

Свойства, применение

HF — бесцветная, легко испаряющаяся жидкость с температурой кипения 19,6°C и температурой плавления —83,3°C.

Плавиковая кислота представляет собой раствор HF в воде. HF смешивается с водой во всех отношениях. Подобно большинству неорганических кислот он образует с водой азеотропную смесь, содержащую 38,26% HF и кипящую при 112°C. В технической плавиковой кислоте всегда присутствуют примеси, содержание и состав которых определяется исходным сырьем и способом получения. Наиболее частыми примесями являются соединения Si, S, P, Fe, Pb, As и др. Раствор 40%-ной плавиковой кислоты стоит 325 руб/т (812 руб/т в пересчете на 100%-ный HF) [48]. По ГОСТ 2567—73 выпускается 40 и 70%-ная плавиковая кислота.

Основным потребителем HF и плавиковой кислоты является алюминиевая промышленность и производство фторуглеродов. При производстве фторуглеродов применяется безводный HF. Потребление HF в этой отрасли связано в основном с синтезом фреонов с различной степенью фторирования, которые применяются в качестве рабочей жидкости в холодильных установках промышленного и бытового назначения. Большое количество HF расходуется при производстве фторопластов различных марок.

В атомной промышленности HF применяется в виде газообразного HF, плавиковой кислоты для производства элементарного фтора, UF_4 , UF_6 и других целей.

Получение плавиковой кислоты и безводного фтористого водорода из плавикового шпата

В настоящее время весь безводный HF и плавиковую кислоту получают из обогащенного природного CaF_2 .

Существует обширная патентная и научно-техническая литература, посвященная получению HF и плавиковой кислоты из CaF_2 [17]. Описаны способы аппаратного оформления и технологических приемов для

ускорения реакции $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + 2\text{HF}$. Изучено влияние соотношения реагентов, тонины помола CaF_2 и температуры процесса на выход HF [110].

В патенте [106] рекомендуется проводить реакцию получения HF в псевдооживленном слое, а в патенте [90] предлагается для ускорения реакции добавлять инертный углеводород — 1, 2, 4-трихлорбензен. HF выделяется при конденсации. Трихлорбензен извлекается из гипса при сушке.

Для получения 1 т HF расходуется 2,5 т концентрата CaF_2 , до 3 т H_2SO_4 и образуется около 4 т гипса, содержащего неразложившийся CaF_2 (1,5%), H_2SO_4 (2,5—7,0%) и HF (до 1%) [18].

Процессы производства HF и плавиковой кислоты имеют общие технологические операции: дозировку и смешение CaF_2 с H_2SO_4 и разложение CaF_2 . Концентрат CaF_2 смешивают с концентрированной H_2SO_4 в питателе-смесителе. Содержание CaF_2 должно быть при производстве плавиковой кислоты не менее 90%, а при производстве фтористого водорода — более 96%. При снижении содержания CaF_2 в плавиковом шпате уже до 80% помимо увеличения содержания SiF_4 в отходящих газах сильно возрастает вязкость массы в смесителе. Разбавление H_2SO_4 для снижения вязкости пульпы ведет к образованию настилей в печи.

Оптимальная тонина помола CaF_2 — остаток 8—10% материала на сите 3000 *отв/см*². Содержание CaCO_3 в CaF_2 не должно превышать 4—5% (во избежание переполнения смесителя из-за вспенивания реакционной смеси при выделении CO_2).

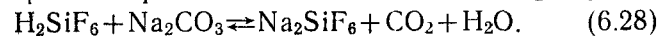
Разложение CaF_2 происходит во вращающейся трубчатой печи при температуре 130—170°C.

При получении плавиковой кислоты газ, содержащий до 1% H_2SO_4 , поступает в башню с насадкой из угольных колец и деревянных реек. В качестве поглотителя используется вода. Башни должны быть футерованы (свинцовыми листами, графитовыми плитками, фторопластом и другими материалами).

В абсорбционную систему газы поступают при температуре 70—90°C после предварительного охлаждения в газопроводах. Для нормального поглощения HF температура поглощения не должна превышать 10—15°C. Система работает по принципу противотока. Концентрация HF в продукционной кислоте находится в пределах

25—30 мас. %. Плавиковая кислота содержит до 5% H_2SiF_6 и 1—2% H_2SO_4 .

Обескремнивание кислоты проводят добавлением в раствор точно рассчитанного количества Na_2CO_3 :



Очищенная плавиковая кислота содержит 25% HF , 0,7—0,8% SiO_2 и 1,5% H_2SO_4 . Она используется в производстве Na_3AlF_6 и NH_4F .

При получении безводного HF газы направляют в охлаждаемый водой теплообменник для выделения из них 75—80%-ной фтористоводородной кислоты. Несконденсировавшиеся газы проходят рассольные холодильники (–20°C) для конденсации 96—98%-ной кислоты.

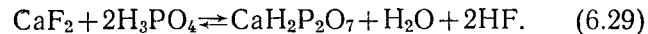
Безводный HF получают ректификацией полученных конденсатов.

Существует и другой вариант получения безводного HF [18]. Газы после очистки от H_2SO_4 в полых свинцовых грязевиках поступают в конденсатор 80%-ной HF , а затем попадают в абсорбционные колонны, орошаемые водой. В первой колонне получается 60%-ная кислота, а во второй — 30%-ная; 80%-ная кислота поступает в дистилляционные колонны, где перегоняется на HF . Кубовый остаток смешивается с 30%-ной кислотой. Перегонка осуществляется в медной аппаратуре. Общий выход HF равен 85% теоретически возможного, из них до 70% получается в виде безводного HF .

Получение HF и плавиковой кислоты способом сернокислотного разложения концентрата CaF_2 имеет серьезные недостатки. В производстве HF используется только высококонцентрированный CaF_2 , дорогой и дефицитный.

Недостатком также является присутствие в отходящих после конденсаторов газах значительного количества соединений фтора, главным образом в виде SiF_4 , которые необходимо затем улавливать и перерабатывать.

Исследовалось разложение CaF_2 фосфорной кислотой [2]:



При температуре 220—260°C реакция заканчивается за 2—4 ч. Основным достоинством этого способа является получение кислого пирофосфата, который может использоваться в качестве фосфорного удобрения вместо CaSO_4 по сернокислотному способу разложения CaF_2 . Однако

в этом случае не получается безводный HF и затруднен подбор конструкционных материалов для работы при таких температурах в среде HF и H_3PO_4 .

Предложены [100а, 100в] способы переработки CaF_2 , в основе которых лежит реакция его пирогидролитического разложения в смеси с SiO_2 : $(\text{CaF}_2 + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HF} + \text{CaSiO}_3)$. Кинетика и термодинамика этого процесса подробно описаны в работе [38], где показана принципиальная возможность осуществления реакции пирогидролитического разложения и получения раствора, отвечающего башенной плавиковой кислоте, получаемой из CaF_2 .

Пирогидролитическое разложение смеси CaF_2 и SiO_2 изучался во вращающейся трубчатой печи при температуре около 1000°C [95а] и в расплаве при 1300 — 1450°C [82а]. Через расплав продувались продукты горения пропана. В первом случае за 2—4 ч достигается 70%-ная степень обесфторивания исходной смеси. Отношение $\text{HF}/(\text{HF} + \text{H}_2\text{O})$ в конденсате составляет 0,10—0,24, во втором случае за 30—90 мин достигается 76—97%-ная степень обесфторивания, а соотношение $\text{HF}/(\text{HF} + \text{H}_2\text{O})$ в конденсате составляет 0,07—0,25.

В патенте [86а] описан пирогидролитическое разложение различных кремнефторсодержащих материалов в расплаве, через который барботировались газообразные продукты горения. Особый интерес представляет пирогидролитическое разложение Na_2SiF_6 с получением HF ($\text{Na}_2\text{SiF}_6 + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 6\text{HF} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$). При 1300 — 1600°C в течение 5—6 ч достигалась 92—95%-ная степень обесфторивания. Данные о конденсате при пирогидролитическом разложении Na_2SiF_6 в патенте не приведены.

Во всех работах по пирогидролитическому разложению фторсодержащих соединений как в твердом состоянии, так и в расплаве до достижения 70%-ной степени обесфторивания соотношение $\text{HF}/(\text{HF} + \text{H}_2\text{O})$ в конденсате составляет 0,2—0,3. При более глубоком обесфторивании (90—95%) это соотношение уменьшается до 0,05—0,1, а продолжительность процесса резко увеличивается.

Все рассматриваемые процессы пирогидролитического разложения фторсодержащих соединений являются малоинтенсивными и требуют длительного времени. Это обусловлено тем, что лимитирующей стадией во всех процессах является диффузионный перенос паров воды внутрь материала. Поскольку поверхность контакта пара и материала очень мала, для этого требуется длительное время. Для интенсификации процесса необходимо перевести реагирующие

вещества в расплавленное состояние и путем их турбулизации увеличить поверхность соприкосновения реагирующих фаз. Богатый опыт проведения такого рода процессов накоплен при получении кормовых фосфатов методом циклонной плавки [19а].

В связи с этим авторами настоящей работы проведено исследование пирогидролитического разложения Na_2SiF_6 , $\text{Na}_2\text{SiF}_6 + \text{SiO}_2$, $\text{CaF}_2 + \text{SiO}_2$ и топазово-флюоритовой руды на стендовой установке МЭИ при 1400 — 1600°C . При работе с Na_2SiF_6 достигнута 93%-ная степень обесфторивания за 1—5 мин. При пирогидролитическом разложении CaF_2 степень обесфторивания составляла 65—90% за 5—10 мин. В сконденсированном растворе содержалось 7—20% HF. Степень загрязнения плавиковой кислоты H_2SiF_6 зависела от конструкции установки и условий эксперимента и составляла 5—30% в пересчете на фтор (очистка плавиковой кислоты и выделение безводного HF будут описаны далее).

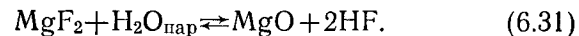
Несмотря на то, что пирогидролитическое разложение фторсодержащих материалов сопряжено с рядом трудностей (основная — достижение высоких температур), он позволяет перерабатывать низкосортный CaF_2 и различные кремнефторсодержащие отходы на плавиковую кислоту и безводный HF. Кроме того, этот способ позволяет получить HF из огненно-жидких шлаков фосфорного производства [51].

Одним из путей уменьшения температуры пирогидролитического разложения является перевод CaF_2 в соответствующие фториды металлов, легко разлагаемые водяным паром. Предложен способ, заключающийся в получении плавиковой кислоты из CaF_2 через MgF_2 [33].

Сначала CaF_2 обрабатывают расплавом тетрагидрата хлористого магния (реакция протекает при температуре 130 — 140°C):

$$\text{CaF}_2 + \text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MgF}_2 + \text{CaCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}. \quad (6.30)$$

Лабораторные исследования показали, что эта реакция осуществляется путем растворения CaF_2 и кристаллизации из раствора фтористого магния [34]. Степень конверсии составляет 96—99%. Полученный MgF_2 после фильтрации и сушки подвергается разложению водяным паром:



Процесс пирогидролитического разложения MgF_2 может быть осуществлен при температуре на 200 — 250° ниже, чем в аналогичном процессе с CaF_2 . Существенным достоинством этого способа является инертность MgO к SiO_2 при температуре

пирогидролиза, что позволяет применять силикатные огнеупоры для изготовления высокотемпературной части установок. Опыты показали, что 96—97% фтора в газах находится в виде HF, а 3—4% связаны в SiF₄. За 45 мин наблюдается 97%-ное превращение MgF₂ в HF.

Много работ посвящено исследованию поведения других фторидов металлов при действии на них водяного пара [35—37]. Было найдено, что в ряду CuF₂, FeF₃, AgF, FeF₂, CrF₃, ZnF₂, NiF₂, CaF₂, PbF₂, MnF₂, MgF₂, CaF₂, BaF₂ реакционная способность уменьшается.

Ю. А. Буслаев и др. [8] показали, что наиболее легко разлагаются водяным паром гептафторниобагы и гептафтортанталаты. Давление пара HF над K₂NbF₇ уже при температуре 400°C составляло 93% атмосферного давления. Это позволило предложить способ обезвоживания 40%-ного раствора HF [7]. В раствор HF добавляется K₂NbOF₅. При взаимодействии его с HF образуется K₂NbF₇:



Соль фильтруют, сушат и разлагают при 400°C водяным паром, подаваемым в почти стехиометрическом количестве HF (концентрация 94—95%) конденсируют в холодильнике. Помимо K₂NbF₇ для разложения могут быть использованы K₂TaF₇, K₂MoO₂F₄, K₂WO₂F₄, а для связывания HF — их соответствующие оксифториды.

Получение фтористого водорода из кремнефторсодержащих соединений

Для получения HF [88, 89, 117] H₂SiF₆ при температуре 125°C обрабатывают концентрированной H₂SO₄. При этом HF связывается в виде HSO₃F, а SiF₄ переходит в газовую фазу, затем его с небольшими примесями HF направляют на получение новой порции H₂SiF₆.

Для извлечения HF из раствора H₂SO₄ ее нагревают и продувают через нее воздух. Возможно выделение HF из раствора H₂SO₄ при экстракции его гексаном или тринониламином; от экстрагентов HF отделяют дистилляцией. Отгонку HF рекомендуется проводить под вакуумом (около 120 мм рт. ст.). [88]. Отработанную серную кислоту (70%-ная) можно использовать в производстве удобрений.

В ряде патентов предложено выделять HF непосредственно из газовых потоков. Для этого воздушный поток, содержащий HF, примеси SO₂, CO₂, SiF₄, контактируется с концентрированной H₂SO₄ в тарельчатой колонне при температуре 15—20°C [101]. H₂SO₄, содержащую

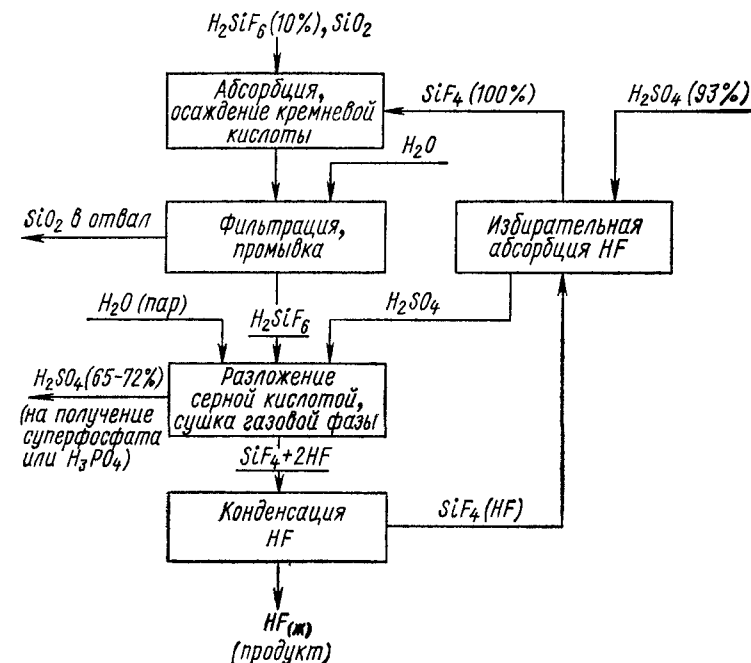


Рис 6.15 Технологическая схема получения безводного HF из H₂SiF₆ [23]

примерно 25 мас. % HF, непрерывно извлекают и HF отгоняют при 150°C. Этот способ [101] не позволяет утилизировать SiF₄, поэтому он пригоден только для улавливания HF из потоков, содержащих малое количество SiF₄ (например, при производстве обесфторенных фосфатов).

В патенте [69] предложен способ, по которому улавливание HF из газового потока также проводится концентрированной H₂SO₄, а ее перегонка осуществляется под давлением 0,5—10 атм, что дает возможность полнее выделить HF и уменьшить объем конденсационной аппаратуры.

Получение безводного HF при переработке H_2SiF_6 рассмотрено в нескольких работах Б. Г. Зотова. Он предложил технологическую схему процесса [23] (рис. 6.15) с полной переработкой H_2SiF_6 на безводный HF и утилизацией разбавленной H_2SO_4 в производстве фосфорных удобрений. Образующаяся в процессе SiO_2 выбрасывается, и это является одним из недостатков схемы.

Б. Г. Зотов разработал и другой вариант этой технологической схемы [24], по которому на абсорбцию концентрированного SiF_4 после конденсации HF подается

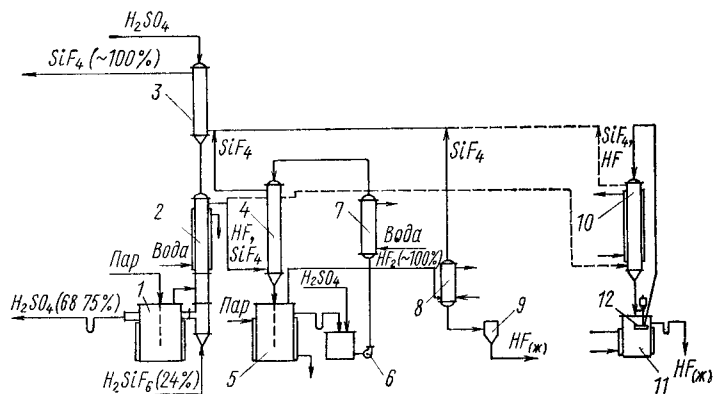


Рис. 6.16. Технологическая схема получения HF методом направленного гидролиза [22]:

1 — реактор для смешения H_2SiF_6 и H_2SO_4 и получения потока HF и SiF_4 ; 2 — колонка для сушки HF+ SiF_4 ; 3 — абсорбционная колонна для улавливания HF; 4 — абсорбционная колонна для улавливания HF раствором фторсульфоновой кислоты в серной; 5 — десорбер HF; 6 — насос; 7 — теплообменник; 8 — конденсатор HF; 9 — сборник жидкого HF; 10 — конденсатор HF (при выделении HF по второму варианту); 11 — сборник жидкого HF; 12 — циркуляционный насос жидкого HF

раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (вместо H_2SiF_6). Остальные операции процесса практически не меняются, но в этом случае выделяющаяся SiO_2 может быть использована в качестве «белой сажи».

Этот способ получения HF из H_2SiF_6 , получивший название направленного гидролиза SiF_4 , весьма эффективен при получении HF непосредственно на заводах, производящих фосфорные удобрения, т. е. там, где можно использовать разбавленную (до 70%) серную кислоту. Способ подробно описан в работе [22]. Технологическая схема процесса показана на рис. 6.16.

Раствор H_2SiF_6 и концентрированной H_2SO_4 в специальном реакторе нагревается (в основном за счет смешения H_2SiF_6 и H_2SO_4) до 120–130°C. Конечная концентрация H_2SO_4 после смешения 68–75%.

При взаимодействии H_2SiF_6 с H_2SO_4 в газовую фазу выделяется HF и SiF_4 в мольном соотношении 2:1. Газовая смесь подвергается сушке концентрированной H_2SO_4 , которая далее поступает на смешение кислот.

HF из газовой смеси выделяется по двум вариантам: в первом — непосредственной конденсацией при –20°C, во втором варианте — смесь HF с SiF_4 контактируется с HSO_3F , а вернее, со смесью HSO_3F и H_2SO_4 , которая при 30°C абсорбирует до 40 мас. % HF. При нагревании смеси до 90°C HF выделяется, остаточное его содержание в смеси составляет примерно 8%. Из газовой фазы, представляющей собой практически чистый HF, он выделяется при конденсации.

Поток концентрированного SiF_4 после выделения HF направляется на получение 24% H_2SiF_6 .

HF может быть получен из кремнефторсодержащих газов также с помощью фторидов-бифторидов щелочных металлов и аммония [86, 91–93, 102, 103, 108, 112, 113, 115].

Методы основаны на связывании фтора в виде фторид-бифторида аммония с последующим их переводом в KNH_2 или NaNH_2 , HF из которых может быть выделен нагреванием до 300–500°C.

Технологическая схема получения HF включает три основные операции: получение NH_4HF_2 , получение KNH_2 или NaNH_2 , термическое разложение бифторидов щелочных металлов. В зависимости от специфики производства предложены различные варианты этой схемы.

Способ получения HF по данной схеме путем выделения NaNH_2 из раствора NH_4HF_2 и NH_4F проверен на пилотной установке [46]. После сушки NaNH_2 (100–110°C) его разлагают при 350°C. В результате образуется 96–98% HF — сырец. Ректификацией его получают готовый продукт, удовлетворяющий условиям существующих стандартов с содержанием аммонийных солей не более 0,005%.

Однако рассматриваемый способ получения HF имеет ряд серьезных технических трудностей, важнейшими из которых являются переработка маточных растворов после осаждения NaNH_2 и его сушка,

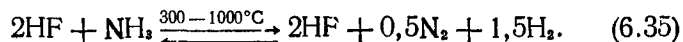
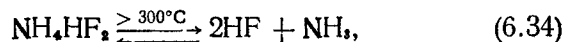
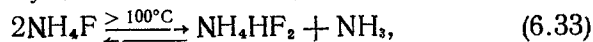
Запатентован способ получения HF действием на смесь фторид-бифторид аммония концентрированной серной кислоты [71]. Процесс ведут в автоклаве при 150°C. В результате реакции образуется HF и кислый сульфат аммония. При этом только 80% HF, содержащегося в NH_4HF_2 , удается превратить в товарный продукт. Остальные 20% теряются в виде HSO_3F , что усложняет и удорожает процесс. Предлагаемое увеличение выхода HF (до 96%) путем введения пара малоэффективно, так как это сильно снизит качество получаемого безводного HF.

Опубликован способ получения HF путем разложения K_2SiF_6 ($\text{K}_2\text{SiF}_6 + 4\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons 2\text{KF} + 4\text{NH}_4\text{F} + \text{SiO}_2$), отделения SiO_2 , упарки раствора KF и NH_4F до получения бифторидов ($2\text{KF} + 4\text{NH}_4\text{F} \rightleftharpoons 2\text{KHF}_2 + \text{NH}_4\text{HF}_2 + 3\text{NH}_3$) и разложения последних концентрированной H_2SO_4 ($2\text{KHF}_2 + \text{NH}_4\text{HF}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{KHSO}_4 + \text{NH}_4\text{HSO}_4 + 6\text{HF}$) [118]. Практическое осуществление данного способа связано со значительными трудностями.

NH_4HF_2 может использоваться непосредственно для получения плавиковой кислоты [3, 109]. Для этой цели его испаряют при 240°C и подают в пламя углеводородов. Сжигание углеводородов осуществляется с применением чистого кислорода. Образовавшаяся смесь HF и продуктов горения конденсируется известными способами. Недостатком способа является низкая концентрация HF в полученном конденсате и сложность подбора коррозионно-устойчивых материалов.

Ряд методов предполагает прямое извлечение HF из NH_4HF_2 . В патенте США [77] это достигается разложением NH_4HF_2 при температуре 230—1000°C с применением катализаторов в виде металлов (Cu, Ni, Fe, Cd, Co и др.), окислов металлов, фторидов металлов или их смесей.

Процесс осуществляется по стадиям:

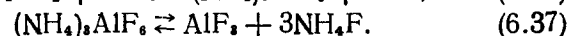
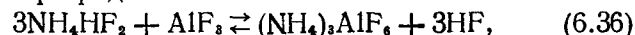


Получаемый HF сжижается при -30°C и давлении 12—20 атм.

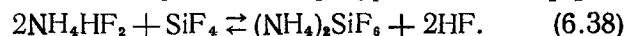
Н. П. Галкин и др. [65] получали HF из технического NH_4HF_2 путем пропускания его через слой раскаленного

угля, в результате чего аммиак разлагался на азот и водород, а присутствующая в техническом продукте влага (до 60%) разлагалась на смесь безводных газов (H_2 , CH_4 , CO_2 , CO). Расчетное содержание паров воды при 1000°C равно 0,2 мол. %.

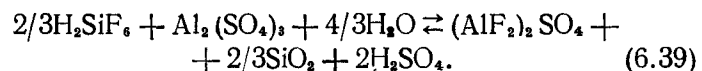
По французскому патенту [116], HF можно получить при взаимодействии NH_4HF_2 с фторидами металлов (Cu, Co, Bi, Al и др.) и последующем термическом разложении фторметаллов аммония на оборотный фтористый аммоний и фторид металла:



Описано выделение HF путем абсорбции SiF_4 бифторидом аммония в интервале температур 60—250°C [3]:



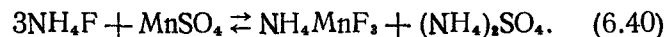
Предложены и другие соединения для связывания HF и последующего его выделения. По одному из способов H_2SiF_6 обрабатывают $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ до образования $(\text{AlF}_2)_2\text{SO}_4$ [95]:



SiO_2 отфильтровывают, $(\text{AlF}_2)_2\text{SO}_4$ сгущают и кристаллизуют. Нагреванием его в интервале температур 500—900°C с водяным паром получают плавиковую кислоту и оборотный $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Поскольку удаление SiO_2 неполно, образовавшийся HF будет загрязнен SiF_4 , поэтому требуется дополнительная его очистка.

По другому способу [43] H_2SiF_6 смешивается с оборотным натрийферроалкилсиликатным спеком. Через нагретую до 800—850°C смесь пропускают водяной пар. Выделяющийся при этом HF конденсируется, образуя раствор плавиковой кислоты с примесью 1—2% H_2SiF_6 .

Предложен метод переработки раствора NH_4F на HF с использованием твердого оборотного MnSO_4 [3]:



Образовавшиеся хорошо фильтруемые кристаллы NH_4MnF_3 сушатся и далее поступают во вращающуюся печь, где разлагаются под действием концентрированной серной кислоты с образованием безводного HF и оборотного MnSO_4 . NH_3 в процессе связывается в $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,

который после упарки и кристаллизации выдается в качестве готового продукта.

Г. Н. Богачевым и др. [5] разработан способ получения HF и плавиковой кислоты из NaF [5]. При 500°C во вращающейся печи достигается практически полное разложение NaF с H₂SO₄. Однако процесс осложняется сильной коррозией применяемых и получаемых продуктов при высокой температуре.

В. А. Зайцев и др. [44] предложили способ переработки Na₂SiF₆ и K₂SiF₆ на HF, карбид, нитрид и двуокись кремния.

В лабораторных и опытно-промышленных условиях изучено разложение Na₂SiF₆, K₂SiF₆ и (NH₄)₂SiF₆ серной и фосфорной кислотами с получением потока с высокой концентрацией HF и SiF₄ [50]. Данные по разложению Na₂SiF₆ серной кислотой при различных условиях приведены в табл. 6.3. Аналогичным образом разлагается K₂SiF₆.

Таблица 6.3

Влияние избытка H₂SO₄ и температуры процесса на разложение Na₂SiF₆ (τ = 1 ч)

t, °C	Количество H ₂ SO ₄ , % стехиометрического*	Степень разложения, %	Выделение F в газовую фазу, % содержания в Na ₂ SiF ₆
20	100	6,1	4,0
	120	6,8	4,5
	150	8,3	5,5
	200	9,0	6,0
100	100	45,2	30,1
	120	49,7	33,1
	150	60,5	40,4
	200	75,1	50,0
150	100	68,8	45,8
	120	73,3	48,8
	150	79,9	53,1
	200	98,1	65,4
200	100	90,2	80,2
	120	93,1	93,1
	150	99,7	99,7
	200	100,0	100,0

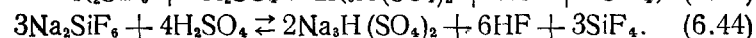
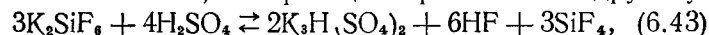
* По реакции Na₂SiF₆ + H₂SO₄ ⇌ Na₂SO₄ + 2HF + SiF₄.

Рентгенофазовый анализ продуктов взаимодействия K₂SiF₆ и Na₂SiF₆ с H₂SO₄ показал, что при 100°C процесс протекает по реакциям:



Однако в газовую фазу до 150°C выделяется только SiF₄; HF остается в твердом остатке и практически полностью переходит в газовую фазу при 200°C.

При 200°C и без избытка H₂SO₄, как показал рентгенофазовый анализ, эти реакции протекают по-другому:



В газовую фазу при этом выделяется HF и SiF₄ в соотношении (мольное) 2:1. Твердая фаза представляет собой густую пастообразную массу, затвердевшую при остывании.

В качестве оптимальных условий разложения Na₂SiF₆ и K₂SiF₆ рекомендована температура процесса 200°C, время 1 ч, 0,78 и 0,67 т H₂SO₄ на 1 т Na₂SiF₆ и K₂SiF₆ соответственно. На опытно-промышленной установке получена общая концентрация фтора в газовой фазе около 1700 г/м³, т. е. практически чистая смесь 2HF + SiF₄.

Исследовано также разложение кремнефтористых солей H₃PO₄ (табл. 6.4).

Таблица 6.4

Разложение K₂SiF₆ 85%-ной H₃PO₄ (τ = 1 ч)

t, °C	Количество H ₃ PO ₄ , % стехиометрического*	Степень разложения, %	t, °C	Количество H ₃ PO ₄ , % стехиометрического*	Степень разложения, %
20	100—200	~2	150	200 1000	39,0 80,4
100	100 120 150 200	14,2 15,1 18,1 25,2	200	100 120 150 200 1000	63,2 75,3 80,1 85,8 93,1
150	100 120 150	27,1 29,3 34,5	250	1000	98,5

* По реакции K₂SiF₆ + 2H₃PO₄ ⇌ KH₂PO₄ + 2HF + SiF₄.

В связи с тем, что большинство твердых продуктов взаимодействия K_2SiF_6 с H_3PO_4 оказалось рентгено-аморфными, из сложной смеси фосфатов калия, образующихся при 200—250°C, удалось идентифицировать только K_2HPO_4 .

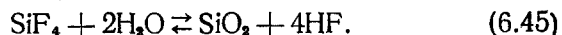
Выделение HF и SiF_4 при разложении $(NH_4)_2SiF_6$ с H_2SO_4 и H_3PO_4 практически полностью подчиняется вышеописанным закономерностям для K_2SiF_6 и Na_2SiF_6 .

Из газовой фазы после разложения этих солей концентрированной серной кислотой HF выделяется, как и в способе направленного гидролиза. Концентрированный поток SiF_4 можно возвратить на получение кремнефтористых солей или перерабатывать на HF и различные фторсодержащие соли другими способами. При сернокислотном разложении кремнефтористых солей примеси фосфора в них в газовую фазу не переходят, что является также весьма существенным преимуществом этого способа.

На основании результатов исследований предложена технологическая схема получения безводного HF и 40—70%-ной плавиковой кислоты из H_2SiF_6 и Na_2SiF_6 (рис. 6.17). Ввод и вывод продуктов, относящихся только к процессу, переработки Na_2SiF_6 , на схеме показаны пунктирными линиями.

Одним из интересных направлений в переработке кремнефторсодержащих газов является получение HF и мелкодисперсного SiO_2 путем пирогидализа SiF_4 .

Реакция взаимодействия SiF_4 с водяным паром описывается уравнением



Впервые пирогидализ SiF_4 был осуществлен в 1849 г. Тепловой эффект реакции составлял 23,8 ккал/моль [53]. Большое внимание изучению реакции пирогидализа SiF_4 было уделено И. Г. Рыссом [54] и Ф. А. Ленфести с сотр. [96]. Установлено, что температурная зависимость константы равновесия реакции пирогидализа до 2000°K подчиняется уравнению

$$\lg K_p = 5,547 - \frac{6384}{T}, \quad (6.46)$$

где K_p — константа равновесия; T — температура, °K.

Влиянию различных факторов на реакцию пирогидализа SiF_4 с водяным паром посвящена и работа [45]. Детальное исследование этого процесса провел

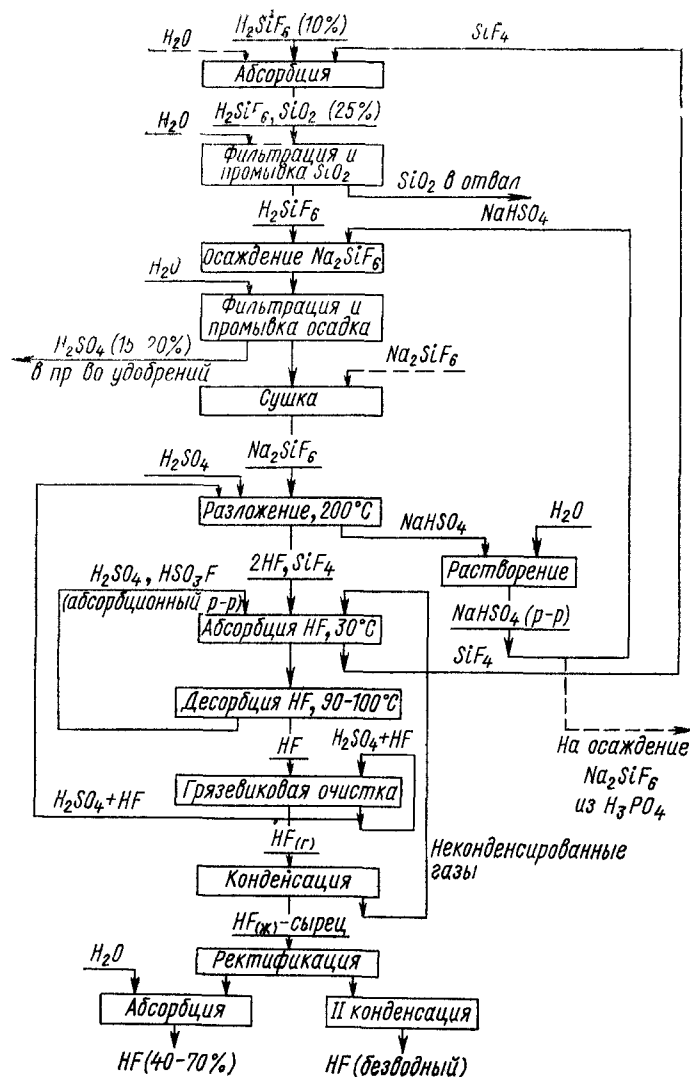
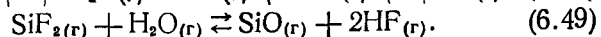
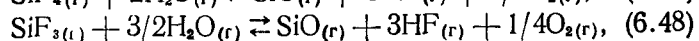
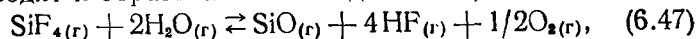


Рис. 6.17. Принципиальная технологическая схема получения HF из H_2SiF_6 и Na_2SiF_6

В. И. Родин [52]. В результате термодинамического анализа 65 реакций в системе $SiF_4-H_2O-SiO_2-HF$ в интервале температур 298—4500°K он определил условия получения из SiF_4 безводного HF и растворов HF различной концентрации.

Анализ процессов термической диссоциации фторидов и окислов кремния, водяного пара и HF показал, что наиболее вероятными реакциями, которые при 3500°K приводят к образованию безводного HF, являются:



Степень превращения SiF_4 по этим реакциям составляет не менее 98%. Устойчивыми продуктами в этих условиях являются HF и SiO. SiO далее может быть превращена в SiO_2 . Пиролиз SiF_4 при 1700—2200°C теоретически должен привести к образованию газовой смеси, содержащей 33—50% HF (рис. 6.18). Указанные темпе-

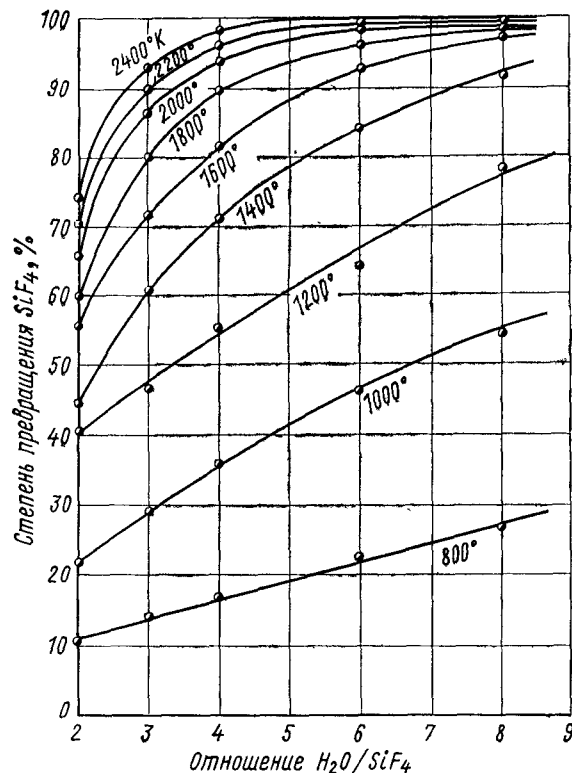


Рис. 6.18. Зависимость степени превращения SiF_4 от молярного отношения $\text{H}_2\text{O}/\text{SiF}_4$ и температуры процесса

ратуры могут быть достигнуты в процессе сжигания горючих газов (CH_4 , H_2 и др.) в O_2 [78, 79, 81].

В. И. Родин [9] исследовал скорость обратной реакции, т. е. взаимодействия SiO_2 (различных модификаций) с HF. Температурная зависимость процесса гидрофторирования SiO_2 описывается уравнениями:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = A_1 \tau \cdot e^{-\frac{3900 \pm 300}{T}} P^{0,95 \pm 0,07}, \quad (6.50)$$

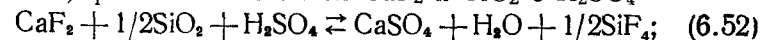
$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = A_2 \tau \cdot e^{-\frac{3600 \pm 200}{T}} P^{0,95 \pm 0,07}, \quad (6.51)$$

где α — степень превращения, т. е. взаимодействия SiO_2 с HF с образованием SiF_4 ; $A_1 = 3,162$ и $A_2 = 3,758$ для SiO_2 с удельной поверхностью 40,0 и 54,0 $\text{м}^2/\text{г}$ соответственно; τ — время, сек; P — давление, атм.

Проведенные эксперименты показали, что степень превращения SiF_4 линейно зависит от времени контактирования газопаровой смеси $\text{SiF}_4 + \text{H}_2\text{O}$ в диапазоне температур 1300—2200°C. При молярном отношении $\text{H}_2\text{O} : \text{SiF}_4 = 7,83 \div 30,02$ степень превращения практически определяется только температурой процесса и временем контактирования реагентов. Энергия активации процесса пиролиза SiF_4 составляет 10000 ± 320 кал/моль. В факеле метано-кислородного и водородно-кислородного пламени при взаимодействии SiF_4 с образовавшимся в процессе горения водяным паром получена 26,6—40,03%-ная фтористоводородная кислота. Время контакта SiF_4 с водяным паром изменялось от $8,4 \cdot 10^{-3}$ до $7,1 \cdot 10^{-2}$ сек при 2200 и 1700°C соответственно. При температуре процесса ниже 1700°C необходимо значительно большее время контакта реакционных газов. Одновременно с плавиковой кислотой была выделена SiO_2 , соответствующая требованиям «белой сажи». Исследования показали, что металлокерамические фильтры из порошка никеля с частицами размером 0,2 мм при 200—300°C обеспечили очистку газовой смеси от SiO_2 на 97—99%.

В некоторых работах в качестве источника SiF_4 для получения HF предлагается использовать H_2SiF_6 или непосредственно газы производства фосфорных удобрений [80]. Для получения попутно с тонкодисперсным SiO_2 фтористого водорода необходим концентрированный SiF_4 . Он может быть получен следующими путями:

1) разложением смеси CaF_2 и SiO_2 с H_2SO_4



2) термическим разложением фторсиликатов натрия, калия, кальция [10];

3) разложением фторсиликатов металлов с H_2SO_4 или H_3PO_4 с образованием смеси HF и SiF_4 [44, 50].

SiF_4 получают также путем пропускания паров H_2SiF_6 через слой нагретого SiO_2 или вдуванием тонкоизмельченного кварцевого песка в пары кислоты [85].

В работе [80] после пирогидроллиза SiF_4 газовый поток, содержащий мелкодисперсный SiO_2 , HF и нераз-

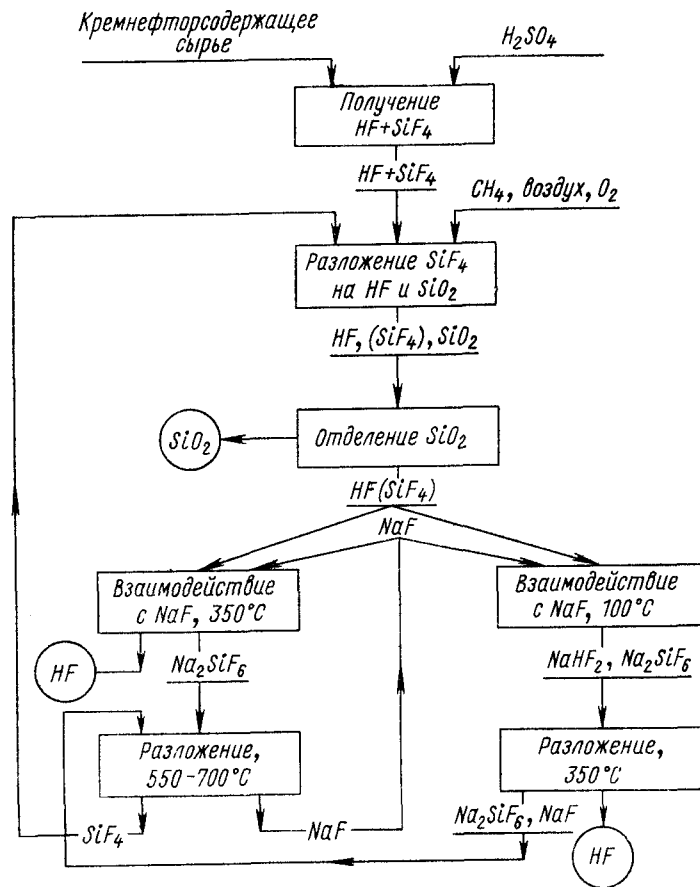


Рис 6.19 Принципиальная технологическая схема получения HF и мелкодисперсного SiO_2 [58]

жившийся SiF_4 , поступает в мультициклоны, работающие при $700^\circ C$, где SiO_2 отделяется практически полностью. Газовый поток проходит далее через колонку, заполненную NaF (рис. 6.19).

В зависимости от температуры адсорбента (NaF) возможны два варианта отделения HF от примеси SiF_4 .

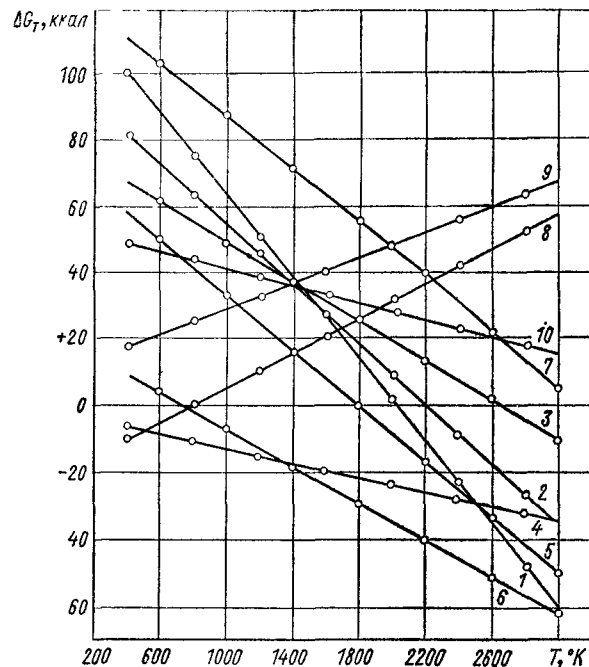


Рис 6.20 Зависимость энергии Гиббса от температуры при взаимодействии SiF_4 с CH_4 и продуктами его пиролиза:

- 1) $SiF_4 + CH_4 \rightarrow SiC + 4HF$; 2) $SiF_4 + \frac{1}{2}C_2H_4 + H_2 \rightarrow SiC + 4HF$; 3) $SiF_4 + \frac{1}{2}C_2H_4 + \frac{3}{2}H_2 \rightarrow SiC + 4HF$; 4) $SiF_4 + 2C_2H_2 \rightarrow SiC + 4HF$; 5) $SiF_4 + CH_3 + \frac{1}{2}H_2 \rightarrow SiC + 4HF$; 6) $SiF_4 + CH_3 + H \rightarrow SiC + 4HF$; 7) $SiF_4 + 2H_2 \rightarrow Si + 4HF$; 8) $C + 2H_2 \rightarrow CH_4$; 9) $2C + 2H_2 \rightarrow C_2H_4$; 10) $2C + H_2 \rightarrow C_2H_2$

При температуре адсорбента около $100^\circ C$ происходит улавливание как SiF_4 , так и HF. При $350^\circ C$ происходит селективное выделение SiF_4 , а HF затем поглощается на NaF при $100^\circ C$.

Отделение HF из смеси $NaHF_2$ и Na_2SiF_6 проводят путем нагревания ее сначала до $350^\circ C$. $NaHF_2$ при этом разлагается на NaF и HF. Оставшийся Na_2SiF_6 разлагается при $550-700^\circ C$. SiF_4 подается на пирогидроллиз.

В. Н. Сенни разработал более совершенный способ выделения HF из газовых смесей и его очистки от соединений кремния с помощью полифторидов калия [55]. Подробно этот процесс рассмотрен ниже.

Для получения тонкодисперсного SiO₂ непосредственно используются отходящие газы производства фосфор-

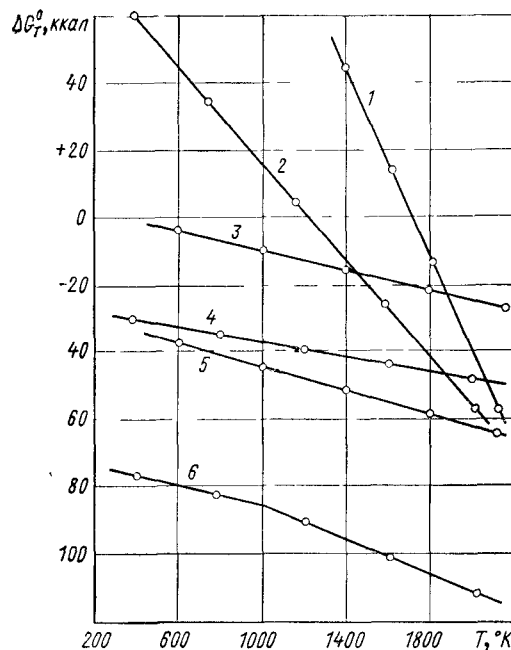


Рис. 6.21. Зависимость энергии Гиббса от температуры при взаимодействии SiF₄ с NH₃ и NH:

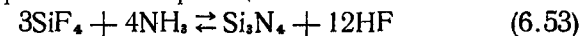
- 1) $3\text{SiF}_4 + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{HF}$; 2) $3\text{SiF}_3 + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{F}_4 + 9\text{HF} + 1,5\text{H}_2$; 3) $\text{SiF}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{SiF}_4 + \text{HF} + 0,5\text{N}_2$; 4) $\text{SiF}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{SiF}_2 + \text{HF} + 0,5\text{N}_2$; 5) $\text{SiF}_4 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{SiF}_3 + \text{HF} + 0,5\text{N}_2$; 6) $3\text{SiF}_2 + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 6\text{HF} + 3\text{H}_2$

ных удобрений, где содержание SiF₄ достигает 30 г/м³ [62].

В. А. Зайцев и др. [44] предложили способ переработки SiF₄ на HF, карбид и нитрид кремния. Термодинамический анализ реакций взаимодействия SiF₄ с метаном и продуктами его пиролиза в интервале температур 400—3000°K показал возможность получения HF и SiC (рис. 6.20). Степень превращения SiF₄ при его взаимо-

действии с CH₄ при 2600°K составляет 88% (соотношение SiF₄:CH₄=1:1) и 98,9% при соотношении компонентов 1:2. При 3000°K степень превращения равна 97,6 и 99,9% при соотношении SiF₄ и CH₄, равном 1:1 и 1:2 соответственно.

Ю. Н. Горячкин и др. [25, 61] провели термодинамический анализ и опытную проверку процесса получения HF и Si₃N₄ при взаимодействии SiF₄ с NH₃ в интервале 298—2100°K (рис. 6.21). Это взаимодействие с образованием HF и Si₃N₄ начинается примерно с 1700°K. Степень превращения SiF₄ в HF при 2100°K и стехиометрическом соотношении реагентов по реакции



составляет 70,6%, а при трехкратном избытке аммиака (без учета диссоциации) — 97,2%.

Опытным путем при 1400°С и мольном соотношении SiF₄:NH₃=1:4 была достигнута 30%-ная степень превращения SiF₄ в HF (примерно 50% равновесной). Твердый продукт, по данным рентгенофазового анализа, представлял собой Si₃N₄.

Была изучена также скорость гидрофторирования Si₃N₄ с HF [25]. В интервале температур 20—290°С Si₃N₄ взаимодействует с HF с получением SiF₄ и (NH₄)₂SiF₆. При 290—600°С HF с Si₃N₄ не взаимодействует, т. е. HF, образовавшийся при взаимодействии с NH₃, может быть отделен от Si₃N₄ на металлокерамическом фильтре или другими способами при 300—600°С.

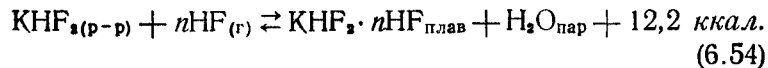
7. ОЧИСТКА ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА ОТ РАЗЛИЧНЫХ ПРИМЕСЕЙ

В литературе описаны различные способы очистки HF от примесей. Наиболее сложным является обезвоживание HF. В основе разделения HF и воды лежат различные физические, химические и физико-химические процессы.

Особое место среди способов разделения HF и влаги, его улавливания и очистки от сопутствующих примесей занимают способы с применением фторидов щелочных металлов (см. гл. 3).

Очистке HF с помощью растворов фторидов и полифторидов калия посвящены несколько работ В. А. Зайцева [29, 49, 55]. Улавливание и отделение HF от воды основано на его взаимодействии с концентрированным

раствором или твердым KNF_2 при 110—140°C с образованием полифторидов калия, имеющих температуру плавления около 70°C:



Удаление воды из растворов возможно как под действием подводимого извне тепла, так и в результате значительного тепловыделения в процессе химической реакции.

Для выбора наиболее оптимальных технологических режимов были изучены физико-химические свойства системы $\text{KF—HF—H}_2\text{O}$, такие, как равновесное давление и состав паров, вязкость, растворимость и термическая стойкость полифторидов калия.

Равновесное давление и состав пара в системе $\text{KNF}_2\text{—H}_2\text{O}$ были изучены динамическим способом в интервале температур 50—110°C и концентраций KNF_2 от нуля до значений, отвечающих насыщению при заданной температуре.

Предложено уравнение для расчета равновесного давления паров воды в системе $\text{KNF}_2\text{—H}_2\text{O}$ в интервале температур 50—110°C:

$$\lg P_{\text{H}_2\text{O}} = 8,675 - 0,0101 \cdot C - \frac{2,1652 - 0,02762 \cdot C}{T} \cdot 10^3, \quad (6.55)$$

где $P_{\text{H}_2\text{O}}$ — равновесное давление пара воды, мм рт. ст.; C — концентрация KNF_2 в растворе, мас. %; T — температура, °К.

В процессе поглощения HF образуются растворы полифторидов калия. В системе $\text{KN}_2\text{F}_3\text{—H}_2\text{O}$ исследовано равновесное давление и состав паров в интервале температур 20—90°C. Полученные результаты описываются следующими уравнениями:

$$\lg P_{\text{HF}} = -3,61 + 0,1752 \cdot t + (1,405 + 0,0025 \cdot t) \cdot \lg C, \quad (6.56)$$

$$\lg P_{\text{H}_2\text{O}} = 8,13 - \frac{1,986}{T} \cdot 10^3 - \left(2,513 - \frac{0,6055}{T} \cdot 10^3 \right) N, \quad (6.57)$$

где P_{HF} и $P_{\text{H}_2\text{O}}$ — равновесное давление HF и H_2O , мм рт. ст.; t и T — температура, °С, °К; C — концент-

рация KN_2F_3 в растворе, мас. %; N — содержание KN_2F_3 в растворе, мол. доля.

Для технологических расчетов предложено эмпирическое уравнение, которое дает возможность определить в равновесных условиях содержание воды в плаве полифторида калия в зависимости от температуры и концентрации HF и H_2O в газовой фазе:

$$\lg C_{\text{H}_2\text{O}} = -\frac{7540 + 13,22 P_{\text{H}_2\text{O}}}{T} - 10^{1,355 + 3,22 \cdot 10^{-4} P_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (6.58)$$

где C — концентрация H_2O в плаве, мас. %; T — температура, °К; $P_{\text{H}_2\text{O}}$ — парциальное давление H_2O в газе, мм рт. ст.

Было установлено, что при обезвоживании HF с помощью концентрированных растворов KNF_2 твердая фаза не образуется, а происходит впервые обнаруженный И. В. Тананаевым [60] непрерывный переход раствора KNF_2 в расплав полифторида калия. Выделение HF из расплава полифторида калия можно осуществить путем его термического разложения.

Термографические исследования образцов KN_2F_3 показывают, что HF выделяется из плава с большой скоростью при температуре 200—220°C.

Вязкость растворов KNF_2 и KN_2F_3 в воде исследована в интервале 20—70°C; для расчета ее предложены следующие уравнения:

$$\mu_{\text{KNF}_2}^t = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^t - \frac{7,74}{1 - 0,1698t + 2,82 \cdot 10^{-4}t^2} \cdot C, \quad (6.59)$$

$$\mu_{\text{KN}_2\text{F}_3}^t = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^t + (5,775 - 0,0425 \cdot t) \cdot 10^{-3} C + 1,514 \cdot 10^{(0,06883 \cdot t - 0,4142 \cdot 10^{-3}t^2) \cdot C}, \quad (6.60)$$

где μ^t — вязкость соответствующих растворов, *снз*; t — температура, °С; C — концентрация KNF_2 или KN_2F_3 в растворе, мас. %.

На основании результатов исследования предложена технологическая схема очистки HF от H_2O и SiF_4 (рис. 6.22). Предлагаемая схема включает очистку от SiF_4 , абсорбцию HF 50—70%-ным раствором KNF_2 при

110—140°C в зависимости от состава газового потока, термическое разложение KNH_2F_3 на HF и KNHF_2 при 250—300°C, растворение плава KNHF_2 в воде и его возврат в голову процесса.

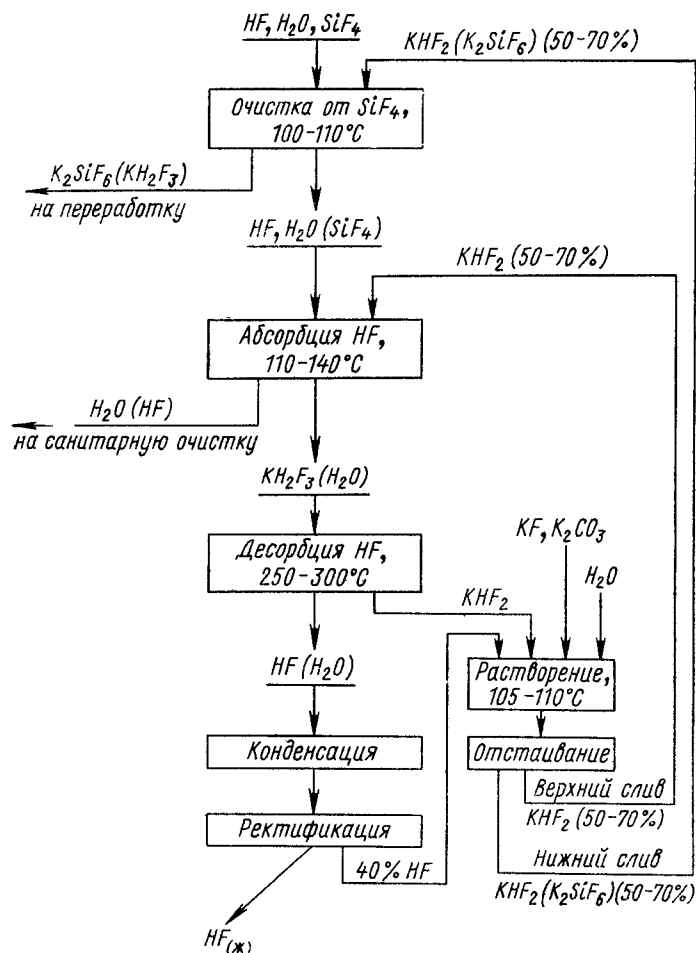


Рис 6.22. Технологическая схема очистки HF от H_2O и SiF_4

Взаимодействие HF с KNHF_2 протекает с выделением тепла (12,2 ккал/моль KNHF_2), что способствует удалению воды из раствора KNHF_2 . Плав KNHF_2 , полученный после термического разложения KNH_2F_3 , растворяется с погло-

щением тепла (5,9 ккал/моль KNHF_2), что способствует понижению температуры раствора.

Для очистки газового потока от SiF_4 он контактируется с раствором KNHF_2 и KNH_2F_3 при 100—110°C. При контакте раствора с газовым потоком в результате установившегося равновесия улавливается только SiF_4 , который взаимодействует с образованием K_2SiF_6 . Соединения серы, фосфора, мышьяка, пыли NaF , AlF_3 и др. также улавливаются на этой стадии.

SiF_4 улавливается раствором KNHF_2 и KNH_2F_3 практически до полного их превращения в K_2SiF_6 , растворимость которого в указанной среде в интервале 70—100°C не превышает 0,1% [29].

Исследован и другой вариант этого способа разделения HF , H_2O , SiF_4 . После очистки от SiF_4 раствором KNHF_2 и KNH_2F_3 газовый поток ($\text{HF} + \text{H}_2\text{O}$) контактируется с твердым KNHF_2 в колонне при 110—140°C. Образовавшийся в процессе взаимодействия KNHF_2 и HF трифторид калия стекает в сборник, а в верхнюю часть колонны непрерывно подается KNHF_2 , KNH_2F_3 разлагается при 250—300°C, а жидкий KNHF_2 стекает на охлаждаемые вальцы, с которых срезается твердый KNHF_2 , направляемый в голову процесса.

Оба этих варианта были проверены на укрупненных лабораторных установках и оказались весьма эффективными для очистки HF от H_2O и других примесей.

ДЕЙСТВИЕ ФТОРА НА РАСТИТЕЛЬНЫЙ И ЖИВОТНЫЙ МИР

Бурное развитие различных производств, перерабатывающих фторсодержащее сырье, а также возрастающее использование фтора и его соединений в народном хозяйстве потребовали разработки системы мер защиты от губительного воздействия фтора.

Влияние фтора на растительный и животный мир достаточно изучено, и если в малых количествах, по мнению большинства ученых, он полезен, то в больших дозах вызывает тяжелые заболевания.

В природе фтор находится в основном в виде плавикового шпата, апатита и фосфоритов. Это труднорастворимые соединения, и тем не менее районы их залегания — зоны эндемического флюороза [4]. В процессе переработки фторсодержащего сырья фтор переводится в легкорастворимые и даже летучие формы. Таким образом, человек разрушает барьер, воздвигнутый самой природой и защищающий все живое от пагубного воздействия фтора [2].

Главными источниками загрязнения окружающей среды фтором являются промышленные предприятия, выпускающие фосфорные удобрения, алюминий, и сами фосфорные удобрения. Так, 1 т простого суперфосфата содержит 9—10 кг фтора, двойного суперфосфата — 15—17 кг, аммофоса — до 40 кг [8]. И это огромное количество фтора (учитывая масштабы производства фосфорных удобрений) поступает на поля, усваивается растениями и через овощи, фрукты, зерно, питьевую воду попадает в организм человека и животных. Все это вызывает острую необходимость разработки комплексных схем переработки фторсодержащего сырья с полным его улавливанием в соответствии с Постановлением Верхов-

ного Совета СССР от 20 сентября 1972 г. «О мерах по дальнейшему улучшению охраны природы и рациональному использованию природных ресурсов».

1. ДЕЙСТВИЕ ФТОРА НА РАСТЕНИЯ

В физиологии растений фтор не является жизненно важным микроэлементом, хотя он в небольших количествах всегда находится в растениях. В земной коре содержание фтора составляет 0,1%. Является ли фтор в микроколичествах жизненно важным элементом для растений? Этому вопросу посвящено множество работ. Большинство исследователей отвечают на него отрицательно.

Устойчивость растений к действию фтора. Различные растения по-разному реагируют на фтор [33]. Наиболее чувствительны к фтору гладиолусы и сосны, наименее — хлопок.

О разрушительном действии фтора на растения, и прежде всего на садовые, огородные и полевые культуры, накоплен большой экспериментальный материал [7, 9, 12, 15, 18, 23, 25, 26, 29].

Весьма неблагоприятное влияние фтористые соединения оказывают на картофель, морковь, свеклу и другие растения и, что хуже всего, накапливаются в них. Так, в картофеле, выращенном на расстоянии 0,5 км от суперфосфатного завода, содержалось 0,8—0,9 мг фтора на 1 кг сухого вещества (в контрольных пробах 0,5 мг), в моркови — 2,0 мг (обычно 0,2), в свекле — 0,9—1,1 мг (обычно 0,3 мг) [7].

По чувствительности к фтору растения ориентировочно (поскольку различные сорта одного и того же растения ведут себя по-разному) располагаются в следующем порядке [33]: гладиолусы, сосны, абрикосы, персики, клубника, виноград, вишня, кукуруза, перец, ячмень, яблоки, розы, красные гвоздики, горох, морковь, пшеница, табак, капуста, цитрусовые, томаты, огурцы, хлопок. Интересно отметить, что чувствительность гладиолусов к фтору зависит от их цвета: чем темнее гладиолусы, тем меньше они подвержены губительному воздействию фтора.

Содержание фтора в растениях. В нормальных условиях листья растений содержат 1—15 мг фтора на 1 кг массы, трава — 4—6 мг фтора. В зерне обычно содержит-

ся от 0,2 до 7,1 мг фтора на 1 кг массы, в соломе — от 2 до 7 мг, в картофеле — 0,2—2,9 мг, в свекле — 0,2—0,6 мг, в сене — 0,2—3,3 мг [20, 24, 32, 35].

Для увеличения содержания фтора в растениях достаточно добавить 70—80 мг фтора на 1 кг почвы. При внесении 200 кг фтора (только 5 т аммофоса!) на 1 га в полевых условиях резко повышается содержание фтора в картофеле [20], но в меньшей степени в ячмене, пшенице, кукурузе и свекле.

Среднее содержание фтора в различных продуктах питания, по данным работ [10, 21], приведено в табл. 7.1.

Таблица 7.1

Содержание фтора в продуктах питания [10, 21]*

Продукт	Содержание F, мг на 1 кг сухого вещества	Страна, территория
Пшеница	1,7	Северный Китай
"	10,0	Франция
"	0,8—1,7	СССР
Рожь	0,69—1,05	"
Рис	7,0	Северный Китай
"	9,4	Франция
"	0,7	Германия
Просо	0,81	СССР
Овес	0,29	"
Соя	4,0	Северный Китай
Кукуруза	81,0	США
Яблоки	38,0	"
Чай	100,0	"

* Для всех продуктов, кроме яблок и чая приведены данные 1937 г

Влияние фтора на прорастание семян различных растений. Фтор оказывает особенно вредное влияние за зародыши растений [33]. Доля прорастающих семян в значительной мере зависит от вида фтористого соединения и почвы. Так, фтористый водород оказывает большое влияние, чем фториды натрия и калия, в то время как фторид кальция, внесенный в почву, практически не воздействует на прорастание семян.

Содержание фтора в растворе в количестве 50 мг на 1 кг раствора в виде фторида натрия и криолита не оказывает влияния на прорастание семян пшеницы и ячменя [33], однако при концентрации 1000 мг фтора на 1 кг

раствора прорастание семян резко ухудшается, а при содержании фтора порядка 2000 мг они не прорастают.

Исследовалось влияние фтора в растворе в присутствии фосфорных удобрений на прорастание семян кукурузы [25]. Результаты экспериментов показали, что при концентрации фтора 100 мг на 1 кг раствора прорастание семян снижается на 30—50%, а при концентрации 300—400 мг семена кукурузы погибают.

Механизм воздействия фтора на растения. Механизм токсического действия фтора на растения до сих пор изучен недостаточно. Известно, что фтор резко понижает активность определенных ферментов, но в то же время неясно, почему активность одних и тех же ферментов в различных растениях и даже в растениях одного и того же вида меняется неодинаково. Так, некоторые сорта хлопка без видимых повреждений содержат в листьях порядка 5000 мг фтора на 1 кг, в то же время листья других растений болеют при содержании в них фтора менее 100 мг [33].

Фтор взаимодействует с железом и марганцем, содержащимися во многих органических веществах, с образованием комплексных соединений типа $[FeF_6]^{3-}$, $[MnF_5]^{2-}$, $[MnF_6]^{2-}$ и тем самым разрушает жизненно важные для растений ферменты и катализаторы [14]. Фтор осаждает сначала кальций, а затем и магний из хлорофилла и активированных магнием ферментов, а также образует комплексные соединения $P-F-Mg$, депрессирующие ферменты [33].

Листья абрикосов, вишен, яблонь и винограда обрабатывали раствором NaF, а затем спектрофотометрически определили содержание в них хлорофилла [27]. Обработка листьев 10^{-4} — 10^{-3} М раствором NaF в течение 12—48 ч в значительной мере подавила синтез хлорофилла и в то же время способствовала разрушению уже образовавшегося. Так, наличие 10—50 мг фтора на 1 кг питательного раствора сокращало фотосинтез в листьях абрикосов и персиков на 30—50% [34].

2. ДЕЙСТВИЕ ФТОРА НА ЖИВОТНЫХ

Фтор в малых количествах содержится в растениях, воде и тканях животных. При обычных условиях животные поглощают незначительное количество фтора, не вызывающее каких-либо изменений в их организме.

В случае потребления фтора выше обычной нормы, особенно длительное время, наблюдается флюороз.

Восприимчивость животных к фтору и результаты его воздействия на различные организмы. Наиболее восприимчивы к действию фтора овцы и коровы. Более устойчивы к фтору птицы и лошади [29]. Вскрытие павших животных после отравления фтором показали поражение печени, почек, селезенки, сердечной и скелетных мышц, венозный застой, отек легких и др. органов [13].

Предельно допустимое содержание фтора в ежедневном рационе (в мг на кг корма) не должно превышать: для овец — 50, коров — 30, свиней — 70, лошадей — 90, индюков — 100, кур — 150. Если коровы длительное время поедают траву, содержащую 30—50 мг фтора, они заболевают флюорозом, а при содержании фтора выше 300 мг — гибнут [30].

Избыточное содержание фтора в минеральной подкормке (более 0,2%) пагубно сказывается на свиньях, вызывает серьезные изменения в их организмах (размягчение костей, потеря аппетита, нарушение работы печени и рождение мертвого потомства) [11].

Наличие фтора в организме животных увеличивает хрупкость костей. Фтор замещает гидроксил-ион в основном компоненте костей — гидроксилapatите [22, 28]. Однако самой чувствительной частью организма животных к действию фтора являются зубы [29]. Действие фтора на зубы животных аналогично его действию на зубы людей и будет рассмотрено далее.

Определить содержание фтора в дневном рационе животных довольно сложно, а иногда, например в летний период при пастбищной откормке скота, почти невозможно. Тем не менее необходимо регулировать его поступление в организм животных во избежание флюороза. В результате многочисленных экспериментов над крупным рогатым скотом была установлена зависимость между содержанием фтора в моче животных от их возраста и количества фтора в корме, что и позволяет оценивать его поступление в организм [16, 19, 29—31].

3. ДЕЙСТВИЕ ФТОРА НА ЧЕЛОВЕКА

Химическая активность фторид-иона делает его физиологически более активным, чем ионы любых других элементов. Ионы фтора даже при низких концентрациях

могут угнетать или стимулировать ферментативные процессы и взаимодействовать с органическими и неорганическими соединениями организма, что имеет большое значение для физиологии человека.

Основные источники фтора, поступающего в организм человека, и его распределение. Основными источниками фтора, поступающего в организм человека, являются питьевая вода, продукты питания, пыль и газообразные соединения фтора, вдыхаемые в легкие. Фтор содержится почти во всех продуктах питания; наибольшее его количество находится в рыбных продуктах (до 85 мг/кг) и в некоторых сортах чая (до 336 мг/кг).

Из кишечника растворимые соединения фтора всасываются на 80%, а нерастворимые, такие, как фторид кальция, криолит, фосфориты и апатит — на 60% (причем в течение 1 ч всасывается 40% фтора, поступившего в кишечник).

Фтор быстро и практически нацело всасывается в легкие при вдыхании газов и пыли, содержащих водорастворимые соединения; также всасываются нерастворимые соединения фтора [17]. В организме человека, как и животных, фтор накапливается в основном в костных тканях. В плазме крови содержание фтора постоянно (0,14—0,19 мг/л) и практически не повышается при употреблении воды вплоть до концентрации фтора в ней 2,5 мг/л. Однако в работе [31] показано, что при повышенном содержании фтора в рационе скота содержание фтора в крови может повышаться до 0,45—0,50 мг/л.

В материнском молоке содержание фтора почти такое же, как и в плазме крови, — 0,1—0,2 мг/л. Однако в молоке женщин, работающих на суперфосфатных заводах, фтора было обнаружено в 10 раз больше, чем у неработающих; в молоке матерей, не работающих на заводах, но живущих на расстоянии 1—1,5 км от завода, содержалось 0,5 мг/л фтора [6].

Выделение фтора с потом составляет 25—46% общего суточного его выделения, со слюной выделяется до 10%, около 10% приходится на долю фекалия, остальной фтор выделяется с мочой. Из костной ткани фтор также извлекается, ибо его выделение долгое время продолжается после прекращения его потребления.

Влияние на человека малых доз фтора. В настоящее время общепринятым является мнение, что в малых количествах фтор полезен и предотвращает кариес зу-

бов [17], который, как считают многие дантисты, развивается при потреблении питьевой воды с содержанием фтора менее 0,5 мг/л. При повышенном содержании фтора в воде наблюдается флюороз зубов.

Ряд клинико-географических исследований в США и Европе показал, что максимальное снижение кариеса (примерно на 60%) при минимальном флюорозе зубов наблюдается при концентрации фтора в питьевой воде 1 мг/л [17].

Однако при этих исследованиях не изучалось действие фтора на другие органы и ткани организма. Некоторые исследователи указывают на возможность нарушения функций щитовидной железы. Описываются расстройства нервного и аллергического характера, возникшего в результате потребления воды, содержащей около 1 мг/л фтора. Имеются указания, что вода, содержащая 1,5 мг/л фтора, нарушает функции центральной нервной системы [5].

На основании анализа многочисленных данных о гигиеническом значении фтора один из ведущих специалистов в этой области Р. Д. Габович [1] справедливо отметил, что «целесообразность искусственного обогащения рациона фтором нельзя считать еще вполне доказанной».

Вероятно, можно поставить под сомнение утверждение сторонников фторирования воды, что зубы поражаются раньше всего в присутствии повышенных доз фтора. В экспериментах А. А. Жаворонкова и др. [3], проведенных на белых крысах, показано, что «хроническая интоксикация организма фтором не ограничивается одним характерным поражением зубов, но закономерно вызывает поражение печеночной паренхимы. Более того, последнее является раньше видимых флюорозных изменений зубов, является довольно стабильным, и степень ее выраженности прямо зависит от вводимой дозы фтора».

Влияние на человека больших доз фтора. Симптомы острого отравления большими дозами фтора определяются его первичным действием как раздражающего яда, позднее — поражением ферментативных систем — метаболической, энергетической, клеточного дыхания и эндокринных желез. Но практически ни одна из систем не остается незатронутой. Рано наблюдаются симптомы, характерные для поражения желудочно-кишечного тракта, сердечно-сосудистой, дыхательной и центральной

нервной системы. Смерть наступает в течение 2—3 дней, если не принять мер (быстрое опорожнение желудка и снижение всасывания фтора) [17].

Хроническое токсическое действие фтора на скелетную систему возникает при потреблении питьевой воды, содержащей более 8 мг/л фтора, а также при длительной работе с фторсодержащими соединениями. Оно проявляется в повышении плотности костной ткани. Нейрологические симптомы при флюорозе скелета выражаются в основном в радикуломиелопатии (мышечная слабость, акропарестезия и боль вдоль корешков нервов).

Поражение почек при принятии больших доз фтора приводит к острому токсическому нефриту. Имеются экспериментальные данные о токсическом влиянии больших количеств фтора на щитовидную железу [17].

Суммируя многочисленные результаты исследований, можно показать, какое действие оказывают на человека различные дозы фтора [17]: 1 мг/л в питьевой воде предупреждает развитие кариеса зубов, 2 мг/л и более вызывает крапчатое поражение эмали (начало флюороза зубов), 8 мг/л в питьевой воде в 10 случаях из 100 приводит к остеосклерозу, доза в 20—80 мг/день и более, поступающая из воды, с пищей или воздухом, вызывает флюороз скелета, приводящий к инвалидности, концентрация 50 мг/л фтора в воде или 50 мг/кг в пище приводит к поражению щитовидной железы, при повышении концентрации фтора в воде и пище до 100 мг/кг происходит задержка роста, а выше 125 мг/кг — поражение почек; разовый прием 2,5—5,0 г фтора вызывает быстрый смертельный исход.

Таким образом, на основании опыта работы с фтором и его соединениями можно сделать следующие выводы.

Фтор оказывает разрушительное действие на растительный и животный мир. Растения поглощают фтор из почвы и атмосферы. Основные источники поступления фтора в организм человека и животных — продукты питания, питьевая вода, вдыхаемый воздух.

Важнейшими источниками заражения окружающей среды фтором являются предприятия, перерабатывающие фторсодержащие продукты, природные источники воды, содержащей повышенные концентрации фтора, и главным образом фосфорные удобрения, выпускаемые промышленностью по существующим технологическим

схемам, как правило, не предусматривающим специальных операций для глубокого их обесфторивания.

В связи с этим для предотвращения опасности губительного воздействия фтора на растительный и животный мир необходимо привлечь самое серьезное внимание научной общественности и соответствующих научных учреждений к экологическим аспектам, связанным со фтором, организовать контроль со стороны врачей-гигиенистов, специалистов по промышленной санитарии, физиологов, агрохимиков и ветеринаров за распространением, проведением и уровнем накопления фтора в биосфере. Одновременно следует ускорить разработку и внедрение в практику эффективных технологических схем, исключающих попадание фтора в атмосферу, сточные воды и почву при переработке любых видов фторсодержащего сырья. Особое внимание должно быть уделено разработке и освоению способов наиболее полного улавливания и утилизации фтора при производстве фосфорных удобрений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение необходимо отметить, что накопленный опыт по улавливанию фтористых соединений из газовых и жидких сред в различных отраслях промышленности и особенно при производстве фосфорных удобрений уже сейчас позволяет надежно защитить человека и окружающий его растительный и животный мир от вредного воздействия фтора.

Комплексная переработка фторсодержащего сырья в соответствии с Постановлениями Верховного Совета СССР «О мерах по дальнейшему улучшению охраны природы и рациональному использованию природных ресурсов» (от 20 сентября 1972 г.) и «О мерах по дальнейшему усилению охраны недр и улучшению использования полезных ископаемых» (от 9 июля 1975 г.) позволит полностью избежать загрязнения окружающей среды фтором и обеспечить на долгие годы народное хозяйство фтористыми соединениями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

К гл. 1.

1. Авторское свидетельство СССР № 193457, 1967. «Бюл. изобр.» № 7, 1967. Авт.: Л. В. Юманова, Д. А. Патрушев, А. Г. Полубоярцев и др.
2. Архипова Л. Н., Рамм В. М., Мальцева И. М. Методы очистки и переработки фторсодержащих газов от производств фосфорных удобрений. — «Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева», 1967, т. 14, № 4, с. 415—420.
3. Архипова Л. Н., Эвенчик С. Д. Распределение фтористых соединений при переработке фосфогипса. — «Труды НИУИФ», 1971, вып. 220, с. 97—103.
4. Боярчук П. Г., Рамм В. М., Смирнова М. В. Абсорбция фтористых газов при производстве фосфорных удобрений. — «Труды НИУИФ», 1971, вып. 220, с. 3—7.
5. Васильева О. В. О выделении фтористых соединений при концентрировании экстракционной фосфорной кислоты. — «Труды НИУИФ», 1971, вып. 220, с. 78—82.
6. Ваттман В. Фосфорная кислота, фосфаты и фосфорные удобрения. М., Госхимиздат, 1957.
7. Выделение кремнефтористых солей из экстракционной фосфорной кислоты при переработке фосфоритов Кара-Тау. — «Фосфорная промышленность», 1972, вып. 3 (8), с. 74—75. Авт.: В. А. Зайцев, Л. Н. Архипова, А. Ф. Гафарова и др.
8. Выделение фтора в производстве двойного суперфосфата. — «Хим. пром.», 1965, № 12, с. 924, 925. Авт.: М. Г. Габриелова, А. Н. Семенов, Э. Я. Парылис и др.
9. Габриелова М. Г., Семенов А. Н., Никиташ В. Г. Опыт обесфторивания фосфорной кислоты. — «Хим. пром.», 1966, № 9, с. 703, 704.
10. Галкин Н. П., Крутиков А. Б. Технология фтора. М., Атомиздат, 1968.
11. Гафарова А. Ф., Зайцев В. А., Шокин И. Н. Обесфторивание фосфорной кислоты методом осаждения. — «Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева», 1973, вып. 73, с. 18—20.
12. Гипс и фосфогипс. — «Труды НИУИФ», 1958, вып. 160, с. 59—77. Авт.: Р. Э. Симоновская, С. Я. Шпунт и др.
13. Исследование распределения фтора при получении фосфорной кислоты. — «Хим. пром.», 1973, № 10, с. 759. Авт.: Б. Г. Зотов, С. К. Воскресенский, В. А. Зайцев, Б. В. Громов.
14. Кореньков Г. Л., Устинова М. А. Горнохимическое сырье зарубежных стран. — «Химия», 1965, с. 343.
15. Малышков П. С., Борисов В. М. Перспективы развития производства фосфорных и комплексных удобрений. — «Хим. пром.», 1970, № 9, с. 643—646.
16. Отходы производства фосфорных удобрений — перспективное сырье для получения фтора. — «Хим. пром.», 1971, № 8, с. 593—597. Авт.: В. А. Зайцев, В. И. Родни, Б. В. Громов и др.
17. Переработка кремнефторсодержащих отходов суперфосфатных производств. — «Хим. пром.», 1970, № 12, с. 906—909. Авт.: В. А. Зайцев, Ю. Г. Пучков, Б. В. Громов и др.
18. Позин М. Е. Технология минеральных солей. М. — Л., Госхимиздат, 1974.
19. Положение с плавиковым шпатом в ЮАР. — «Бюл. иностр. ком. информ.», 1971, № 65, с. 6.
20. Ремен Р. Е., Пирогов В. И. Развитие технологии обесфторенных фосфатов. — В кн.: Исследование по химии и технологии удобрений, пестицидов, солей. М., «Наука», 1966, с. 177—181.
21. Рысс И. Г. Химия фтора и его неорганических соединений. М., Госхимиздат, 1956.
22. Соколовский А. А., Сладкова М. Ф., Гофман И. Л. Выделение фтора и кремния из фосфорной кислоты. — «Труды НИУИФ», 1940, вып. 153, с. 111—121.
23. Сорбционное выделение фтора из экстракционной фосфорной кислоты. — «Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева», 1973, вып. 76, с. 44—46. Авт.: В. А. Зайцев, Ю. Ф. Коровин, Б. В. Громов и др.
24. Сорбция фтористых соединений ионообменными смолами из отходящих газов и сточных вод производства фосфорных удобрений. — В кн.: Ионный обмен и хроматография. Ч. II. Воронеж, 1971, с. 96—98. Авт.: Б. И. Шрамбан, В. И. Ксензенко, Л. Н. Архипова и др.
25. Справочник химика. Т. 5. М. — Л., «Химия», 1960.
26. Увеличение потребления плавикового шпата. — «Бюл. иностр. ком. информ.», 1971, № 52, с. 6.
27. Филатова Л. Н., Новичкова С. А. Авторское свидетельство СССР № 285909, 1968. — «Бюл. изобр.», 1970, № 34.
28. Худолей И. П. Использование отходов суперфосфатного производства. Киев, «Наукова думка», 1958.
29. Шрамбан Б. И., Кочеткова В. В. Очистка фосфорной кислоты на ионообменных смолах. — «Хим. пром.», 1973, № 2, с. 151, 152.
30. Alon A. Пат. США № 3311450, 1967.
31. Briggs R. C. Fluorspar and Cryolite. — In: Mineral Yearbook. Washington, 1966, p. 413—426.
32. The Fertilizer Science and Technology Series Phosphoric Acid. N. Y., 1968.
33. Garasy Asahy. Пат. Японии № 30445, 1970.
34. Hodges B. L. Fluorspar. — «Ind. Minerals», 1971, № 48, p. 9—29.
35. Hodges W. A., Floyd I. E., Long W. H. Пат. США № 2883266, 1959.
36. Hill W. L., Jacob K. D. Phosphate Rock as an Economic Source of Fluorine. — «Min. Eng.», 1954, v. 6, № 10, p. 994—1000.
37. Israel Mining Industries-Institute for Research and Development residant en Israël. Par procuration: J. Casanova. Патент Франции № 1396077, 1965.
38. Jacob K. D. The Fluorine Content of Phosphate Rock. — «Feed-stuff», 1944, v. 16, № 7, p. 237—241.

- 39 Jacob K. D. Fertilizer technology and resources in the U S N Y, 1953, p 454
- 40 Kaspar J. Zakladna fluorove chemie — «Chem Listy», 1959, v 53, № 3, p 1—5
- 41 Kramer C. F. Пат США № 2987336, 1961
- 42 Luerksen F. W. Пат США № 2962367, 1960
- 43 Malley T. I., De Lapp D. F. Пат США № 3073677, 1963
- 44 Miller F. D., Biggers E. D. Пат США № 3193351, 1965
- 45 Nesterenko M. Пат СССР № 101963, 1961
- 46 Nuppon Kokan K. K. Пат Японии № 28005, 1968
- 47 Nuurama Rucan K. K. Пат Японии № 17416, 1968
- 48 Produits Chimiques Pechiney Saint-Gobain resident en France Пат Франции № 1434190, 1966
- 49 PROREA resident en France Пат Франции № 1439223, 1966
- 50 Ramaradhja J. M. Пат США № 3388967, 1969
- 51 Satterwhite W. A., Carter I. M. Пат США № 3455651, 1969
- 52 Semrau K. T. Emission of Fluorides from Industrial Process Presented at American Chemical Society Air ePollution Symposium Atlantic City — New York 1956
- 53 SOCIETE ANONYME HEURTE Y resident en France (Seine) Пат Франции № 1335608, 1963
- 54 Statistical Summary of the Mineral Industry World Production Exports and Import London, 1969
- 55 Statistical Yearbook United Nation, N Y, 1969, p 470
- 56 Stephenson G. L., Phosphate — «Eng and Mining J», 1972, v 173, № 3, p 157—159
- 57 Wiesboeck R. A., Nickerson I. D. Пат США № 3410654, 1968
- 58 Wöckel D. H., Kostriz B. Пат ГДР № 30306, 1964
- 59 Wolfrom W. Über die Entwicklung einer neuartigen Fluorabsorptionsanlage für die Superphosphatindustrie — «Chem Tech», 1971, Bd 3, № 2, S 37—40

К гл. 2.

- 1 Абсорбция фтористого водорода различными абсорбентами — «Труды МХТИ им Д И Менделеева», 1969, вып 60, с 141—143 Авт В Н Сенин, О А Земская, Б В Громов, В А Зайцев
- 2 Акустическая коагуляция тумана, содержащего соединения фтора — «Журн прикл хим», 1961, т 34, № 1, с 78—84 Авт М Л Варламов, Е Л Кричинская, А А Эннан и др
- 3 Андреев П И. Рассеяние в воздухе газов, выбрасываемых промышленными предприятиями М, Госстройиздат, 1952
- 4 Архипова Л. Н., Рамм В. М., Мальцева И. М. Методы очистки и переработки фторсодержащих газов от производств фосфорных удобрений — «Журн Всес хим об-ва им Д И Менделеева», 1969, т 14, № 4, с 415—420
- 5 Архипова Л. Н., Шпунт С. Я. Некоторые свойства кремнефтористоводородной кислоты — «Труды НИУИФ», 1965, вып 208, с 88—103
- 6 Богуславский И. М., Рамм В. М. Абсорбция фтористых газов в колонне с кольцевой и хордовой насадками — «Сообщения о научно-технических работах НИУИФ», 1958, вып 6—7, с 41—54
- 7 Богуславский И. М., Рамм В. М. Разработка аппарата для

- абсорбции фтористых газов в производстве суперфосфата — «Сообщения о научно-технических работах НИУИФ», 1957, вып 2, с 49, 50
- 8 Боярчук П. Г., Рамм В. М., Смирнова М. В. Абсорбция фтористых газов при производстве фосфорных удобрений — «Труды НИУИФ», 1971, вып 220, с 3—7
- 9 Вулих А. И., Загорская М. К., Ксензенко В. И. Поглощение анионитами фтористого водорода из газовой фазы «Докл АН СССР», 1967, т 175, № 5, с 1059—1061
- 10 Габриелова М. Г., Морозова М. А. Производство неорганических ядохимикатов Изд 2-е М — Л, «Химия», 1964
- 11 Галкина В. П., Герцен П. П. Абсорбция фтористого водорода в пенном режиме — В кн Химия и химическая технология Пермь, изд во «Химия», 1969, с 119—124
- 12 Загорская М. К., Вулих А. И., Ксензенко В. И. Очистка газов от фтористого водорода с применением аннионитов — «Пылеулавливание и очистка газов в цветной металлургии», 1970, № 31, с 133—142
- 13 Илларионов В. В., Смирнова З. И., Князева К. П. Парциальные равновесные давления HF , SiF_4 и H_2O над водными растворами кремнефтористоводородной кислоты — «Журн прикл хим», 1963, т 36, № 2, с 237—241
- 14 Инструкция по санитарному содержанию помещений и оборудования производственных предприятий № 658—56 М, изд Мин здрав СССР, 1967
- 15 Исследование абсорбции фторсодержащих газов различными абсорбентами Производство фтористого водорода и фтористых солей (Тезисы докладов на отраслевом научно-техническом совещании 1—4 июля 1969, г Пермь) Л, ГИПХ, 1969, с 33, 34 Авт Б В Громов, В А Зайцев, В Н Сенин и др
- 16 Исследование процессов гидролиза и растворов высших фторидов подгруппы хрома во фтористом водороде — «Изв Сиб отд АН СССР», 1960, вып 10, с 47 Авт Ю А Буслаев, Н С Николаев, С В Власов и др
- 16а Коваль В. И., Зайцев В. А., Репенкова Т. Г. Абсорбция четырехфтористого кремния каплями воды — «Хим пром», 1974, № 12, с 931
- 17 Количественная оценка выбросов фтористых соединений при производстве двойного суперфосфата поточным методом — «Труды НИУИФ», 1971, вып 220, с 42—55 Авт Б И Шрамбан, В И Ксензенко, Л Н Архипова и др
- 18 Коуль А. Л., Ризенфельд Ф. С. Очистка газа Пер с англ И И Абрамсона и Л М Черняка Под общ ред И И Абрамсона Изд 2-е М, «Недра», 1968
- 19 Матрозов В. И., Рамм В. М., Юсова Г. М. Испытание абсорбера с трубой Вентури для абсорбции фтористых газов — «Сообщения о научно-технических работах НИУИФ», 1958, вып 6—7, с 168—176
- 20 Матрозов В. И., Семенов П. А., Туманов Ю. В. Гидравлика и массопередача в бесфорсуночном абсорбере Вентури — «Хим машиностроение», 1960, № 3, с 11—14
- 21 Некоторые особенности абсорбции HF и SiF_4 . — «Хим пром», 1970, № 9, с 684—686 Авт В А Зайцев, В Н Сенин, В М Рамм и др

22. **Никандров Г. А., Вулих А. И.** Сорбция газов ионитами в слое полного смешения при различном механизме поглощения. — В кн.: Ионный обмен и хроматография. Ч. II. Воронеж, изд. Воронежского гос. ун-ва, 1971, с. 216—218.
23. **Обезвреживание** фторсодержащих газов в производстве двойного суперфосфата и сложных удобрений. Тезисы докладов на отраслевом совещании работников промышленности серной кислоты, фосфорных и сложных удобрений. Гомель, изд. НИУИФ им. Я. В. Самойлова, 1971, с. 87, 88. Авт.: Л. Н. Архипова, И. М. Мальцева, В. Н. Сенин, Б. И. Шрамбан.
24. **Пенный способ** обработки газов и жидкостей. Л., «Химия», 1955. Авт.: М. Е. Позин, И. П. Мухленов, Е. С. Тумаркина и др.
25. **Позин М. Е., Мухленов И. П., Тарот З. С.** Пенные газоочистители, теплообменники и абсорберы. М., Госхимиздат, 1959.
26. **Полузаводское** исследование процесса поглощения газов распыливающейся жидкостью в аппарате АРТ. — «Сообщения о научно-технических работах НИУИФ», 1958, вып. 6—7, с. 206—231. Авт.: А. Н. Терновская, А. М. Малец, Д. С. Элькинд и др.
27. **Предельно-допустимые концентрации (ПДК)** вредных веществ в атмосферном воздухе населенных мест. М., Изд. Мин-ва здравоохранения СССР, 1967, № 692—67.
28. **Применение** ионообменных смол для очистки от фтора отходящих газов и сточных вод производства фосфорных удобрений. Тезисы докладов на VII Всесоюзной конференции по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений. Минск, 1970. Авт.: Б. И. Шрамбан, В. И. Ксензенко, Л. Н. Архипова и др.
29. **Рамм В. М.** Абсорбция газов. М., «Химия», 1966.
30. **Рамм В. М., Чагина З. В., Ревазов Е. К.** Абсорбция фтористых газов, выделяющихся при получении обесфторенных фосфатов, в аппарате Вентури. — В кн.: Исследования по химии и технологии удобрений, пестицидов и солей. М., «Наука», 1966, с. 225—230.
31. **Рысс И. Г.** Химия фтора и его неорганических соединений. М., Госхимиздат, 1956.
32. **Смирнова З. Г., Никитина Н. З., Илларионов В. В.** О составе газовой фазы при кислотной переработке фосфатного сырья. — «Труды НИУИФ», 1971, вып. 220, с. 17—24.
33. **Суперфосфат.** Пер. с англ. Е. Б. Бруцкус и Е. В. Южной. Под ред. д-ра техн. наук проф. А. А. Соколовского. М., «Химия», 1969.
34. **Сорбция** фтористых соединений ионообменными смолами из отходящих газов и сточных вод производства фосфорных удобрений. — В кн.: Ионный обмен и хроматография. Ч. II. Воронеж, изд. Воронежского гос. ун-ва, 1971, с. 96—98. Авт.: Б. И. Шрамбан, В. И. Ксензенко, Л. Н. Архипова и др.
35. **Справочник** химика. Т. 3. Изд. 2-е. М. — Л., «Химия», 1964.
36. **Тананаев И. В.** О тройной системе $KF-HF-H_2O$. — «Журн. прикл. химии», 1938, т. 11, № 2, с. 214—219.
37. **Терновская А. Н.** Абсорбция газов распыливающимися жидкостями. — «Сообщения о научно-технических работах НИУИФ», 1958, вып. 6—7, с. 177—190.
38. **Терновская А. Н.** Разработка конструкции абсорбера для поглощения газов распыливающейся жидкостью. — «Сообщения о научно-технических работах НИУИФ», 1958, вып. 6 -7, с. 191—205.
39. **Терновская А. Н., Ревазов Е. К., Кольцова Е. П.** Абсорбция фтористых газов в аппарате распыливающего типа. — В кн.: Исследования по химии и технологии удобрений, пестицидов и солей. М., «Наука», 1966, с. 218—224.
40. **Хайдуков Н., Линицкая З., Богноваров А.** Упругость паров HF, SiF_4 и H_2O над растворами системы $HF-H_2SiF_6-H_2SO_4-H_2O$. — «Журн. прикл. химии», 1936, т. 9, вып. 3, с. 439—445.
- 40а. **Шабалин К. М.** Абсорбция газа каплей жидкости. — «Журн. прикл. химии», 1940, т. 13, № 3, с. 412.
41. **Шрамбан Б. И.** Исследование процесса поглощения фтористых соединений из газовой фазы аннионитом АВ-17. Автореферат дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук, 1972, с. 3—16. (МИТХТ им. М. В. Ломоносова).
42. **Яглов В. С., Пинаевская Е. Н.** Об упругости паров кремнефтористоводородной кислоты. — «Журн. прикл. химии», 1941, т. 14, № 1, с. 11—13.
43. **Brosheer J. C., Lenfesty F. A., Elmore K. L.** Hydrofluoric and Solutions. — «Ind. Eng. Chem.», 1947, v. 39, № 3, p. 423—437.
44. **Doyle H., Brooks A. F.** The Doyle Scrubber. — «Ind. Eng. Chem.», 1957, v. 49, № 12, p. 57A—58A.
45. **Erge O., Ryan K., Syrdal A.** Dechema monographien, 1968, v. 59, № 2, p. 191—193.
46. **Grace W. R.** Fluoride capture nears 100% as scrubbers treat curingshed air. — «Chem. Proc.», 1968, № 1, p. 28—29.
47. **Hignett T. P., Siegel M. R.** Recovery of Fluorine from Stack Gases. — «Ind. Eng. Chem.», 1949, v. 41, № 11, p. 2493—2498.
48. **Lunde K. E.** Performance of Equipment for Control of Fluoride Emissions. — «Ind. Eng. Chem.», 1958, v. 50, № 3, p. 293—298.
49. **Munter P. A., Aepli O. T., Kossatz R. A.** Hydrofluoric acid-water and hydrofluoric acid-hydrofluosilicic acid-water. — «Ind. Eng. Chem.», 1947, v. 39, № 3, p. 427—431.
50. **Munter P. A., Aepli O. T., Kossatz R. A.** Partial Pressure Measurements on the System Hydrogen Fluoride-Water. — «Ind. Eng. Chem.», 1949, v. 41, № 7, p. 1504—1508.
51. **Pettit A. B.** Fluoride Scrubbers. — «Chem. Eng.», 1951, v. 58, № 8, p. 250—252.
52. Пат. США № 2829028, 1958.
53. **Reinhart A.** Das Verhalten fallen der Tropfer. — «Chem. Ing. Techn.», 1964, Bd 36, № 7, S. 740—746.
54. **Sherwin K. A.** Scrubbers for Superphosphate. — «Trans. Inst. Chem. Eng. (London)», 1954, v. 32 (Suppl 1), p. 129—140.
55. **Simons J. H.** Fluorine Chemistry. N. Y., 1950.
56. **Hürkolmez S.** Beseitigung der Geruchbelästigungen durch Austausch-Adsorption mittels Kunstharz-Ionenaustauschern (Teil 1). — «Wasser, Luft und Betrieb», 1965, Bd. 9, № 11, S. 737—743.
57. **Wolfrom W.** Über die Entwicklung einer neuartigen Fluorabsorptionsanlage für die Superphosphatindustrie. — «Chem. Techn.», 1971, Bd 3, № 2, S. 37—40.
58. **Whynes A. L.** Some aspects of the absorption of Silicon tetrafluoride gas in water. — «Trans. Inst. Chem. Engrs (London)», 1956, v. 34, p. 118—122.

- 1 Белова Л. П., Некрасов Ю. Д. Давление пара фтористого водорода над бифторидом натрия в интервале температур 313—393°K — «Журн неорган химии», 1966, т 11, вып 3, с 1723—1725
- 1а Бельгийский патент № 652339, 1964
- 2 Буслаев Ю. А., Густякова М. П. О растворимости ThF_4 в HF — «Журн неорган химии», 1965, т 10, вып 3, с 662—665
- 3 Вольфович В. Н., Габриелова М. Г. О синтезе фтористого кальция и плавиковой кислоты из кремнефтористоводородной кислоты — «Журн прикл химии», 1957, т 25, № 4, с 345—349
- 4 Вольфович В. Н., Габриелова М. Г. Термические процессы получения фтористого натрия — «Хим пром», 1957, № 3, с 72—75
- 5 Галкин Н. П., Крутиков А. Б. Технология фтора М, Атомиздат, 1968
- 6 Григорова К. А., Земсков С. В., Опаловский А. А. Системы $\text{HF}-\text{M}_2\text{PtF}_6-\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) — «Изв АН СССР Сер хим», 1972, № 6, с 1246—1249
- 7 Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений Изд 4 е Л, «Химия», 1971
- 8 Дубинин М. М. Физико-химические основы сорбционной техники М — Л, Госхимтехиздат, 1932
- 9 Ежов В. К. Взаимодействие фтористого водорода с пентафторидами металлов V группы — «Журн неорган химии», 1972, т 17, вып 3, с 661—664
- 10 Загудаев А. М., Богачев Г. Н., Герфанова В. И. Оптимальные условия получения бифторида натрия — В кн Труды II Всесимпозиума по химии неорган фторидов М, Изд-во АН СССР, 1970, с 218, 219
- 11 Икрами Д. Д. Взаимодействие фторидов щелочных и щелочноземельных металлов с растворами фтористоводородной кислоты — «Изв АН ТаджССР Отд физ-мат и геол-хим наук», 1971, № 3, с 40—46
- 12 Икрами Д. Д., Вахушка И., Парамзин А. С. О механизме реакций термической диссоциации гидрофторидов щелочноземельных металлов — «Журн физ химии», 1971, № 10, с 2693 Деп в ВИНТИ, № 3024—7 от 21 июня 1971 г
- 13 Икрами Д. Д., Джураев Х. Ш., Николаев Н. С. Исследование процессов взаимодействия фторидов скандия, иттрия, неодима и самария с растворами HF — «Изв АН ТаджССР Отд физ-мат и геол-хим наук», 1970, № 3 (37), с 60—65
- 14 Икрами Д. Д., Николаев Н. С. Система $\text{HF}-\text{CaF}_2-\text{H}_2\text{O}$ (изотерма 273°K) — «Журн неорган химии», 1970, т 15, вып 9, с 2538—2541
- 15 Икрами Д. Д., Николаев Н. С. Система $\text{HF}-\text{SrF}_2-\text{H}_2\text{O}$ при 273°K — «Журн неорган химии», 1971, т 16, вып 6, с 1704—1707
- 16 Икрами Д. Д., Парамзин А. С. Взаимодействие фторидов щелочноземельных элементов во фтористом водороде — «Журн неорган химии», 1971, т 16, вып 11, с 3121—3124
- 17 Исследование конденсации бифторида аммония — «Труды МХТИ», 1967, вып 56, с 228—231 Авт Судариков Б Н, Раков Э Г, Братишко В Д и др
- 18 Кинетика разложения и термическая устойчивость гидрофторидов М, Изд-во АН СССР, 1970, с 41—44 Авт А А Опаловский, В Е Федоров, Т Д Федотова и др
- 19 Коррозия и защита химической аппаратуры Справочное руководство Т 1 Под ред А М Сухотина Л, «Химия», 1969
- 20 Макарьин К И., Данилевская О. А. О термической дегидратации технического $\text{CaSiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — «Изв вузов СССР Химия и хим технология», 1969, т 12, № 12, с 1705—1707
- 21 Михайлов В. Получение фтора — «Хим пром», 1947, № 9, с 273—276
- 22 Михайлов М. А., Ведерникова Т. И. Гидротермический способ получения фтористого водорода — «Изв СО АН СССР Сер хим», 1968, № 9, вып 4, с 112—116
- 23 Николаев Н. С. Комплексные соединения фторидов в двойных и тройных системах — «Изв СО АН СССР Сер хим», 1968, № 4, вып 2, с 3—12
- 24 Окись алюминия активная ГОСТ 8136—56 М, «Стандарты», 1956
- 25 Опаловский А. А., Тюленева И. И. Система $\text{HF}-\text{CuF}_2-\text{H}_2\text{O}$ — «Изв АН СССР Сер хим», 1969, № 2, с 268—271
- 26 Опаловский А. А., Федотова Т. Д. Гидрофториды Новосибирск, «Наука», 1973
- 27 Опаловский А. А., Федотова Т. Д. Взаимодействие фтористого водорода с фторидами щелочных металлов — «Изв СО АН СССР Сер хим», 1967, № 4, вып 2, с 50—54
- 28 Опаловский А. А., Федотова Т. Д. Гидрофториды — «Усп химии», 1970, т 39, вып 12, с 2097—2121
- 29 Опаловский А. А., Федотова Т. Д. Система $\text{HF}-\text{PbF}_2-\text{H}_2\text{O}$ — «Изв АН СССР, Сер хим», 1968, № 4, с 704—707
- 30 Опаловский А. А., Федотова Т. Д. Физико-химическое исследование систем, содержащих фтористый водород и фториды щелочных металлов — «Изв СО АН СССР Сер хим», 1968, № 4, № 2, с 32—36
- 31 Опаловский А. А., Федотова Т. Д., Воронина Г. С. Сольватация фторидов цинка и кадмия фтористым водородом — «Изв АН СССР Сер хим», 1970, № 9, с 1940—1945
- 32 Островская Т. В., Амирова С. А. Дегидратация и термическое разложение гексафторосиликатов — «Изв вузов СССР Сер химия и хим технология», 1967, № 10, с 371—374
- 33 Парамзин А. С. Исследование растворимости и процессов взаимодействия фторидов щелочноземельных металлов во фтористоводородной кислоте Автореферат канд дис М, ИОНХ АН СССР, 1971, с 18
- 33а Патенты США № 3087787, 1963, № 3195979, 1965
- 34 Паулинг Л. Природа химической связи Пер с англ М Е Дяткиной Под ред Я К Сыркина М — Л, Гос научно-техн. изд-во хим лит, 1947
- 35 Плющев В. Е., Степин Б. Д. Химия и технология соединений лития, рубидия, цезия М, «Химия», 1970
- 36 Поглотитель химический известковый ХП—И ГОСТ 6755—53 М, «Стандарты», 1965

37. Раков Э. Г. Регенерация урана из облученных сплавов U—Zr U—Al возгонкой фторидов в кипящем слое (реферат).— «Атомная техн. за рубежом», 1968, № 9, с. 33—44.
38. Рысс И. Г. Исследование физико-химических свойств кремнефтористоводородной и фтороборных кислот. Докт. дис. Днепропетровск, 1945.
39. Рысс И. Г. Химия фтора и его неорганических соединений. М., Госхимиздат, 1956.
40. Рысс И. Г., Ятлов В. С. Способ разделения HF и SiF₄. Авторское свидетельство СССР № 36392, 1933.— «Вестн. Ком. по изобр.», 1934, № 5—6 (115—116).
41. Семенова Э. Б., Дмитриевский Г. Е. Термическая устойчивость и растворимость Al₂(SiF₆)₃·3H₂O.— «Журн. неорган. химии», 1970, т. 15, вып. 1, с. 57, 58.
42. Справочник химика. Изд. 3-е. Под ред. Б. П. Никольского. Т. 2. Л., «Химия», 1971.
43. Тананаев И. В. Изотерма растворимости 298°K системы LiF—HF—H₂O.— В кн.: Химия редких металлов. Вып. 1. М., Изд-во АН СССР, 1954.
44. Тананаев И. В. Некоторые вопросы развития химии редких элементов.— В кн.: Исследования по теоретической и прикладной химии. М., «Наука», 1971, с. 106—140.
45. Тананаев И. В. О растворимости и ледяном поле в тройных системах NaF—HF—H₂O и NaF—H₂F₂—H₂O.— «Журн. общ. химии», 1941, т. 11, вып. 4, с. 267—275.
46. Тананаев И. В. О растворимости и ледяном поле в тройной системе KF—HF—H₂O.— «Изв. СФХА», 1941, т. 14, с. 349—372.
47. Тананаев И. В. О тройной системе AlF₃—HF—H₂O.— «Журн. общ. химии», 1938, т. 8, вып. 8, с. 1120—1127.
48. Тананаев И. В. О тройной системе KF—HF—H₂O.— «Журн. прикл. химии», 1938, т. 11, № 3, с. 214—222.
49. Тананаев И. В., Савченко Г. С. Исследование процесса образования тетрафторида урана в растворе.— «Атомная энергия», 1962, т. 12, вып. 5, с. 397—403.
50. Термодинамические свойства системы KF—HF.— «Труды МХТИ», 1968, вып. 58, с. 33—36. Авт.: Б. Н. Судариков, В. Д. Черкасов, Э. Г. Раков, Б. В. Громов.
51. Технология урана. М., Атомиздат, 1964. Авт.: Н. П. Галкин, Б. Н. Судариков, У. Д. Верятин, Ю. Д. Шишков, А. А. Майоров.
52. Тычинская И. И., Николаев Н. С. Фторогерманаты в системах типа M₂GeF₆—HF—H₂O.— «Журн. неорган. химии», 1963, т. 8, вып. 3, с. 734—737.
53. Тычинская И. И., Опаловский А. А., Николаев Н. С. Изотермы растворимости в системах Cs₂GeF₆—HF—H₂O и Rb₂GeF₆—HF—H₂O (°C).— «Журн. неорган. химии», 1964, т. 9, вып. 7, с. 1696—1700.
54. Тычинская И. И., Опаловский А. А., Федотова Т. Д. Система (NH₄)₂GeF₆—HF—H₂O.— «Журн. неорган. химии», 1966, т. 11, вып. 8, с. 1930—1933.
55. Тычинская И. И., Юданов Н. Ф., Опаловский А. А. Исследование изотермической растворимости в системах CsSnF₆—HF—H₂O и Rb₂SnF₆—HF—H₂O.— «Журн. неорган. химии», 1969, т. 14, вып. 11, с. 3106—3110.
56. Физико-химический анализ в исследовании неорганических фторидов.— В кн.: Исследования по теоретической и прикладной неорганической химии. М., «Наука», 1971, с. 322—343. Авт.: Н. С. Николаев, Ю. А. Буслаев, Е. Г. Ипполитов и др.
57. Фториды аммония и утилизация фтора из отходящих газов.— «Хим. пром.», 1963, № 10, с. 752—754. Авт. Н. П. Галкин, В. А. Шубин, А. С. Крылов, А. Д. Сенатов.
58. Фтор и его соединения. Пер. с англ. Под ред. И. Л. Кнунянца и Я. М. Варшавского. Т. 1 и 2. М., Изд-во иностр. лит., 1953—1956.
59. Харрингтон Ч., Рюэле А. Технология производства урана. Пер. с англ. Под ред. А. С. Займовского и Г. Л. Зверева. М., Госатомиздат, 1961.
60. Чернов Р. В., Ермоленко И. М. Система Li⁺, Na⁺, K⁺||TiF₆²⁻.— «Журн. неорган. химии», 1972, т. 17, вып. 9, с. 2563—2566.
61. Чернов Р. В., Делимарский Ю. К., Ковзун И. Г. Упругость диссоциации в системе фтористый натрий—фторсиликат натрия.— «Укр. хим. журн.», 1971, т. 37, № 10, с. 984—988.
62. Чернов Р. В., Ковзун И. Г. Термическая диссоциация фторсиликата натрия в присутствии минеральных добавок.— «Укр. хим. журн.», 1972, т. 38, № 4, с. 318—322.
63. Ятлов В. С., Полякова Е. М. Равновесие в системах NH₄F—H₂O и NH₄HF₂—H₂O.— «Журн. общ. химии», 1945, т. 15, вып. 9—10, с. 724—727.
64. Ятлов В. С., Рысс И. Г. Кинетика поглощения фтористого кремния твердым фтористым натрием.— «Журн. прикл. химии», 1935, т. 5, № 3—4, с. 332—343.
65. Ятлов В. С., Рысс И. Г. Способ разделения HF и SiF₄ в газовой фазе. Авт. свид. СССР № 30268, 1932. «Вестн. Ком. по изобр.», 1933, № 5 (103).
66. Ятлов В. С., Рысс И. Г., Лашин Н. Н. Получение фтористого натрия взаимодействием твердой соды и фтористого водорода.— Сб. работ по химической технологии минеральных веществ. Свердловск. Уральское обл. Госиздательство, 1933, с. 196—229.
67. Adamszak R. L., Mattern J. A., Tietelmann. A partial phase study of the system NaF—HF.— «J. Phys. Chem.», 1959, v. 63, № 12, p. 2063—2065.
68. Barlot M. Sur une combinaison complexed du thallium et de l'acide fluorhydrique.— «Compt. Rend.», 1920, v. 171, № 23, p. 1143—1145.
69. Buchner M. Über das Fluorthallium.— «Z. prakt. Chem.», 1865, Bd 96, № 7, S. 404, 405.
70. Burneu G. A., Westrum E. F. Thermodynamics of the monohydrogen difluorides.— «J. Phys. Chem.», 1961, v. 65, № 2, p. 349—352.
- 70a. Buss A. G. Пат. ФРГ № 1181178, 1964.
71. Cady G. H. Freezing points and vapor pressures of the system potassium fluoride—hydrogen fluoride.— «J. Amer. Chem. Soc.», 1934, v. 56, № 7, p. 1431—1434.
72. Cailat R. Contribution a l'etude du fluorure silicium et des fluosilicates.— «Ann. Chim.», 1945, v. 20, p. 367—420.
73. Chilenskas A. A. Fluidized-bed fluoride volatility processing of irradiated UO₂ fuels.— «Nucl. Appl.», 1968, v. 5, № 1, p. 11—19.
74. Clifford A. F., Morris A. G. The hydrogen fluoride solvent system.— «J. Inorg. Nucl. Chem.», 1957, v. 5, p. 71—75.
75. Compagnie Pechiney. Пат. Франции № 1209223, 1960.

- 76 Cox J. D., Harrop D. Thermodynamic properties of fluorine compounds — «Trans Faraday Soc», 1965, v 61, p 1328—1337
- 77 Deadmore D. L. Thermal decomposition studies of some inorganic fluorides — «Diss Abs», 1960, v 20, № 12, p. 4610—4611
- 78 Deadmore D. L., Machin J. S., Allen A. W. Stability of inorganic fluorine bearing compounds II Complex fluorides — «J Amer Cer Soc», 1962, v 45, № 3, p 120—122
- 79 Dennis L. M., Yeeder I. M., Rochow E. G. The preparation of fluorine by electrolysis — «J Amer Chem Soc», 1931, v 53, № 9, p 3263—3269
- 80 Downing R. C. Purification and compression on fluorine — «Preparation, properties and technology of fluorine and organic fluorocompounds» New York—Toronto—London, Mc Graw Hill Book Company, 1951, p 158—176
- 81 Eggeling H., Meyer J. Über die Fluoride des Rubidiums — «Z anorg Chem», 1905, Bd 46, № 1—4, S 174—176
- 82 Equilibrium decomposition pressures of barium hexafluorsilicate — «High temp Sci», 1970, v 2, № 4, p 322—330 Auth K Cankaya, W R Pretzer, W A Livingston e a
- 83 Finger C. C., Reed F. H. Fluorine industry — «Chem Ind», 1949, v 64, p 51—56
- 84 Fischer J. The dissociation pressure of sodium bifluoride—the free energy and enthalpy change for the reaction $\text{NaHF}_2 \rightarrow \text{NaF} + \text{HF}$ from 157 to 269 — «J Amer Chem Soc», 1957, v 79, p 6363, 6364
- 85 Flemmet G. L. Пат США № 2819151, 1958, p 6, № 3551098, 1970, p 7, № 3087787, 1963, p 7
- 86 Fredenhagen K., Cadenbach G. Die Reindarstellung und Eigenschaften des Fluor Wasserstoff — «Z anorg Chem», 1929, Bd 178, № 1—3, S 289—299
- 87 Fremy M. E. Recherches sur les fluorides — «Ann Chim Phys», 1856, v 47, p 5—50
- 88 Frisch P. Пат ФРГ № 1567704, 1964
- 89 Gilbert N., Holmes J. A., Sandberg W. D. Absorption of hydrogen fluoride in a limestone packed tower — «Chem Eng Progr», 1953, v 49 № 3, p 120—127
- 90 Gmelins Handbuch der anorganische Chemie 8 Auflage Fluor Ergänzungsband Hauptredakteur A Katowski, 1959, S 258
- 91 Gore G. On fluoride of silver — «Proc Roy Soc», 1870, v 18, p 157—159
- 92 Hantke G. Die thermische Dissociation einiger Silicofluoride — «Z angew Chem», 1926, Bd 39, № 36, S 1065—1071
- 93 Hartig R. G. Пат США № 3574542, 1971
- 94 Higgins T. L., Westrum E. F. Thermochemical study of the sodium and ammonium hydrogen fluorides in anhydrous hydrogen fluoride — «J Phys Chem», 1961, v 65, № 5, p 830—836.
- 95 Hignett T. P., Siegel M. R. Recovery of fluorine from stack gases — «Ind Eng Chem», 1949, v 41, № 11, p 2493—2498
- 96 Hill H., Rudge A. J. Пат Англии № 778248, 1957
- 97 Jache A. W., Cady G. H. Solubility of fluorides of metals in liquid hydrogen fluoride. — «J. Phys. Chem», 1952, v 56, p 1106—1109
- 98 Jehu D. B., Hudleston L. J. The solubility of sodium fluoride in hydrofluoric acid — «J Chem Soc», 1924, v. 125, № 7, p. 1451—1456
- 99 Koerber G. G., Vries T. D. Electrode potentials in liquid hydrogen fluoride — «J Amer Chem Soc», 1952, v 74, № 20, p 5008—5011
- 100 Leech H. R. Laboratory and technical production of fluorine and its compounds — «Quart Rev», 1949, v 3 № 1, p 22—35
- 101 Lenfesty F. A., Farr T. D., Brosheer J. C. Equilibrium in the system silicon tetrafluoride water — «Ind Eng Chem», 1952, v 44, № 6, p 1448—1450
- 102 Long K. E., Euclid S., Cromer H. W. Пат США № 2426557, 1947
- 103 Long K. E., Euclid S., Cromer H. W. Пат США № 2426558, 1947
- 104 MacIntire W. H. Пат ФРГ № 877748, 1953
- 105 Mauer J., Taube W. Zur Kenntnis Fluoride und Silicofluoride des Rubidiums — «Z anorg allgem Chem», 1936, Bd 227, № 4, S 337—340
- 106 Meyernofer A. F. Пат Англии № 249860, 1927
- 107 Miller A. R. Sodium bifluoride decomposition pressure by the knudsen effusion method — «J Phys Chem», 1937, v 71, p 1144—1145
- 108 Moissan H. Das Fluor und seine Verbindungen, Berlin, 1960
- 109 Moissan H. Preparation et propriétés d'un bifluorhydrate et d'un trifluorhydrate de fluorine de potassium — «Compt Rend», 1888, v 106, p 547—549
- 110 Morgen R. A., Hildebrand J. H. The free energy of hydrogen fluoride — «J Amer Chem Soc», 1926, v 48, p 911—918
- 111 Morrison J. S., Jache A. W. The system $\text{NaF}-\text{HF}$ at 0 and -15° — «J Amer Chem Soc», 1959, v 81, № 8, p 1821—1823
- 111a Neumark H. R., Siegmund J. M. Fluorine — In The Chemistry and Chemical Technology of Fluorine 2 Ed V 9 New York — London, 1966, p 506—526
- 112 Poquet J. L. Пат США № 3322659, 1967
- 112a Peterson J. A., Wylegala Rucker J. T. Пат США № 3338673, 1967
- 113 Porter R. W. Fluorine progress — «Chem Eng», 1948, v 55, № 4 p 102—105
- 114 Prideaux E. B. R., Webb K. R. The acid fluorides of the alkali metals — «J Chem Soc» 1937 № 1, p 1—4
- 115 Priest H. F., Grosse A. V. Storage of fluorine in pressure cylinders — «Ind Eng Chem», 1947, v 39, № 3, p 279, 280
- 116 Purification and compression of fluorine — «Ind Eng Chem», 1947 v 39 № 3, p 275—278 Auth J F Froning, M K Richards, T W Stricklin e a
- 116a Rucker J. T., Dexter T. H. Пат США № 3140152, 1964, № 3157469, 1964
- 116b Rudge A. J. Production of Elemental Fluorine by Electrolysis — In Industrial Electrochemical Processes Amsterdam—London—New York, 1971, p 39—44
- 117 Ruff O. Über die Darstellung und die chemischen Eigenschaften des Antimonpentafluorids — «Ber», 1906, Bd 39, № 4, S 4310—4327
- 118 Ruff O., Staub L. Stickstofffluoride teildiaagramm des System NH_3-HF — «Z anorgan allgem Chem», 1933, Bd 12, № 4, S 399—400

119. Schlegel E. Bildung von CaF_2 aus CaO in einer Atmosphäre aus HF und H_2O — «Ber. Dtsch. Keram. Ges.», 1970, Bd 47, № 2, S. 91—94.
120. Silicon tetrafluoride. — In: Inorganic Synthesis. Vol. IV. New York—Toronto—London, McGraw-Hill Book Company, 1953, p. 145—147.
121. Stark A. Dissertation. Stockholm, 1915, цит. по [38].
122. Stolba F. Über das Kieselfluorlithium. — «J. Prakt. Chem.», 1864, Bd 91, S. 456—462.
123. Thomas H. J., Jache A. W. The system AgF—HF at 273°K and 258°K. — «J. Inorg. Nucl. Chem.», 1960, v. 13, № 1/2, p. 54—57.
- 123a. Toyabe R., Onizuka Y. Пат. Англии № 1050405, 1966.
124. Toyabe R., Onoda, Yamaguche T. Пат. США № 3323861, 1967.
125. Truchot Mch. Etude thermique des fluosilicates alcalics. — «Compt. Rend.», 1884, v. 98, № 21, p. 1330—1333.
- 125a. Yamaguche T., Sasakura M. Пат. Японии № 315, 1960; № 7702, 1963; пат. Австралии № 278079, 1967.
126. Wartenberg H., Bosse O. Der Dampfdruck einiger Salze. — «Z. Elektr.», 1922, Bd 28, S. 384—387.
127. Watson J. Kontrakt W-7405-eng-26, CF-57-3-43. Oak Ridge, 1957, p. 1.
128. Webb K. R., Prideaux E. B. R. The acid fluorides of the alkali metals. — «J. Chem. Soc.», 1939, № 1, p. 111—116.
129. Westrum E. F., Burney G. A. Thermodynamics of the monohydrogen difluorides. — «J. Phys. Chem.», 1961, v. 65, № 2, p. 344—348.
130. Westrum E. F., Pitzer K. S. Thermodynamics of the system $\text{KHF}_2\text{—KF—HF}$. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1949, v. 71, p. 1940—1945.
131. Winsor R. W., Cady G. H. The system cesium fluoride—hydrogen fluoride. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1948, v. 70, № 4, p. 1500—1502.
132. Zimmermann M. Пат. Германии № 558465, 1932.

К гл. 4

1. Браун Д. Галогениды лантаноидов и актиноидов. Пер. с англ. С. С. Родина. Под ред. И. В. Тананаева. М., Атомиздат, 1972.
2. Галкин Н. П., Судариков Б. Н., Зайцев В. А. Взаимодействие гексафторида урана с аммиаком. — «Атомная энергия», 1960, т. 8, вып. 6, с. 530—534.
3. Галкин Н. П., Судариков Б. Н., Зайцев В. А. Методы восстановления гексафторида урана. — «Атомная энергия», 1961, т. 10, вып. 2, с. 149—156.
4. Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений. Л., «Химия», 1971.
5. Дурнов Ю. В., Гусев Г. Н. Фториды в безводных методах переработки делящихся материалов (реферат). — «Атомная техника за рубежом», 1971, № 7, с. 23—28.
6. Исследование свойств гексафторида урана в органических растворителях. — «Атомная энергия», 1961, т. 10, вып. 2, с. 143—148. Авт.: Н. П. Галкин, Б. Н. Судариков, В. А. Зайцев и др.

7. Исследование системы $\text{UF}_4\text{—CaF}_2$. — «Атомная энергия», 1967, т. 22, вып. 4, с. 293—297. Авт.: Н. П. Некрасова, Е. Н. Обломеев, В. Н. Голованова и др.
8. Кац Д., Рабинович Е. Химия урана. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1954.
9. Межев Э. А. Процесс аква-фтор (реферат). — «Атомная техника за рубежом», 1970, № 12, с. 31—35.
10. Николаев Н. С., Садикова А. Т. Комплексные соединения гексафторида урана с фторидами щелочных металлов. — «Атомная энергия», 1968, т. 25, вып. 5, с. 422—423.
11. Николаев Н. С., Суховерхов В. Ф. Новые комплексные соединения гексафторидов молибдена, вольфрама, урана с фторидами цезия и аммония. — «Докл. АН СССР. Сер. химия», 1961, т. 136, № 3, с. 621—623.
12. Основные проблемы фторидного метода переработки твэлов АЭС на быстрых нейтронах. — «Атомная энергия», 1971, т. 31, вып. 4, с. 375—383. Авт.: У. Д. Верятин, Н. П. Галкин, В. А. Зуев и др.
13. Паттон Ф. С., Гуджин Д. М., Гриффитс В. Л. Ядерное горючее на основе обогащенного урана. Сокр. пер. с англ. Под ред. Н. П. Галкина. М., Атомиздат, 1966.
14. Переработка ядерного горючего. Сокр. пер. с англ. Под ред. А. П. Зефинова. М., Атомиздат, 1964.
15. Петерсон З., Уаймер Р. Химия в атомной промышленности. Сокр. пер. с англ. М., Атомиздат, 1967.
16. Государственный институт прикладной химии. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе и воде. Справочное пособие. Л., «Химия», 1972.
17. Прусаков В. Н., Пушленков М. Ф. Химия переработки ядерного горючего. — «Атомная энергия», 1965, т. 18, № 2, с. 171—174.
18. Раков Э. Г. Разделение гексафторидов урана и нептуния (реферат). — «Атомная техника за рубежом», 1969, № 6, с. 20—21.
19. Раков Э. Г. Регенерация урана из облученных сплавов U—Zr и U—Al возгонкой фторидов в кипящем слое (реферат). — «Атомная техника за рубежом», 1969, № 9, с. 33—34.
20. Раков Э. Г. Регенерация урана и плутония из облученных окислов с помощью пентафторида брома. — «Атомная техника за рубежом», 1969, № 2, с. 29—37.
21. Садикова А. Т., Садиков Г. Г., Николаев Н. С. Комплексные соединения гексафторида урана с фторидами щелочных металлов. — «Атомная энергия», 1969, т. 26, вып. 3, с. 283—284.
22. Смайли С. Аппаратурное оформление гетерогенных процессов в технологии урана. Пер. с англ. Под ред. Н. Г. Рябцева. М., Госатомиздат, 1963.
23. Технология урана. М., Атомиздат, 1964. Авт.: Н. П. Галкин, Б. Н. Судариков, У. Д. Верятин, Ю. Д. Шишков, А. А. Майоров.
24. Харрингтон Ч., Рюэле А. Технология производства урана. Пер. с англ. Под ред. А. С. Займовского и Г. Л. Зверева. М., Госатомиздат, 1961.
25. Химия и технология фтористых соединений урана. М., Госатомиздат, 1961. Авт.: Н. П. Галкин, А. А. Майоров, У. Д. Верятин, Ю. Д. Шишков, А. Б. Крутиков.

- 26 **Химическая** технология облученного ядерного горючего М, Атомиздат, 1971 Авт Б В Громов, Б Н Судариков, В И Савельева, Э Г Раков, В А Зайцев
- 27 **Химия** фтористых соединений актиновидов М, Изд во АН СССР, 1963 Авт И В Тананаев, Н С Николаев, Ю А Лукьянычев, И Ф Аленчикова
- 28 **Шевченко В. Б., Судариков Б. Н.** Технология урана М, Госатомиздат, 1961
- 29 **Чеботарев Н. Т., Безносикова А. В.** Исследование структуры соединения CaUF_6 . — «Атомная энергия», 1968, т 25, вып 4, с 321—324
- 30 **Argon P. A., Weller S. W.** Пат США № 2510850, 1950
- 31 **Abtrennung von UF_6 aus einem fluorhaltigen Gasgemisch durch Absorption an NaF im Rahmen der trockenen Wiederaufarbeitung thoriumhaltiger Kernbrennstoffe** — «Kerntechnik», 1970, Bd 12, № 8 S 334—337
- 32 **Barghusen J. J.** Volatility processes — «Power Reactor Technol Reactor Fuel Process», 1966—1967, v 10, № 1, p 70—78, 1966, v 9, № 4, p 202—205
- 33 **Barghusen J. J.** Volatility processes — «Reactor Fuel Process Technol», 1965, v 8, № 1, p 23—27
- 34 **Barghusen J. J.** Volatility processes — «Reactor Fuel Process Technol», 1967, v 10, № 3, p 226—233, 1967, v 10, № 4, p 309—313, 1967—1968, v 11, № 1, p 33—59
- 35 **Brater D. C., Dykstra J., Kaufman H. L.** Пат США № 3350848, 1967
- 36 **Brown T. J., Harper N. T., Woodward H.** Пат Англии № 924410, 1963
- 37 **Carr W. H., Mann S., Moncrief E. C.** Uranium Zirconium alloy fuel processing in the Oak Ridge National Laboratory volatility pilot plant — «Chem Eng Progr Compos Ser», 1964, v 60, № 47 p 56—61
- 38 **Cathers G. J.** Uranium Recovery for spent fuel by dissolution in fused and fluorination — «Nucl Sci Eng» 1957, v 2, № 6, p 768—777
- 39 **Cathers G. J., Bennet M. R., Jolley.** UF_6 — 3NaF complex formation and decomposition — «Ind Eng Chem», 1958, v 50, № 11, p 1709—1710
- 40 **Chilenskas A.** Fluidized bed fluorine volatility processing of irradiated UO fuels — «Nucl Applic», 1968 v 5, № 1, p 11—19
- 41 **Chilenskas A. A., Kincinas J. E.** Пат США № 3469936, 1969
- 42 **Driffold M., Rigny R., Plurien P.** Paramagnetic resonance study of single crystals of $\text{UF}_6 \cdot \text{Li}$, $\text{UF}_6 \cdot \text{Na}$, $\text{UF}_6 \cdot \text{Cs}$ — «Phys Lett», 1968, v 27A, № 9, p 620—621
- 43 **Elliot N.** The magnetic susceptibilities of some tetravalenturanium fluorides — «Phys Rev», 1949, v 76, № 3 p 431—432
- 44 **Fluorine-18** exchange between uranium hexafluoride and metals fluorides — «J Amer Chem Soc», 1961, v 83, № 2, p 291—294 Auth J Scheft, H H Hyman, R M Adams, J J Katz
- 45 **Fluorures** complexes de magnesium et d'uranium — «Compt Rend Sci C » 1972, v 274, № 10, p 955—958 Auth S Maraval, P Salle, J Dixmier e a
- 46 **Gelliher W. R.** Пат США № 3165376, 1965
- 47 **Holmes J. T., Koppel L. B., Jonke A. A.** Fluidized bed disposal of fluorine — «Ind Eng Chem Process Design Developm», 1967, v 6, № 4, p 408—413
- 48 **Holmes J. T., Stethers H., Barghusen J. J.** Engineering development of a fluid-bed fluoride volatility process — «Nucl Applic», 1965, v 1, p 301—309.
- 49 **Jonke A. A.** Reprocessing of nuclear reactor fuels processes based on a holatilization, fractional distillation, and selective adsorption — «Atomic Energy Rev», 1965, v 3, № 1, p 3—60
- 50 **Jury J. S.** Пат США № 3125409, 1964
- 51 **Katz S.** Preparation MF_6 — NaF complexes with uranium, tungsten, and molybdenum hexafluorides — «Inorg Chem», 1966, v 5, № 4, p 666—668
- 52 **Katz S.** Use of high surface area sodium fluoride to prepare MF_6 — 2NaF complexes with uranium, tungsten, and molybdenum hexafluorides — «Inorg Chem», 1964, v 3, № 11, p 1598—1600
- 53 **Katz S., Cathers G. J.** A gas sorption desorption method for separating the hexafluorides of neptunium and uranium — «Nucl Appl», 1968 v 5, № 4, p 206—210
- 54 **Katz S., Cathers G. J.** A gas sorption desorption method for recovering plutonium hexafluoride — «Nucl Appl», 1968, v 5, № 7 p 5—10
- 55 **Katz S., Cathers G. J.** Пат США № 3451790, 1969
- 56 **Korinek K., Peka J.** Untersuchung der Sorption von gasformigen Uranhexafluorid an festen Bariumfluorid — «Coll Czechosl Chem Commun», 1968, v 33, № 10, p 3113—3121
- 57 **Kruse F. H.** The Crystal of Rb_2UF_6 — «J Inorg Nucl Chem», 1971, v 33, № 6, p 1625—1627
- 58 **Long K. E., Euclid S., Cromer H. W.** Пат США № 2426557, 1947
- 59 **Long K. E., Euclid S., Cromer H. W.** Пат США № 2426558, 1947.
- 60 **Malm J. G., Selig H., Siegel S.** Complex compounds of uranium hexafluoride with sodium fluoride and potassium fluoride — «Inorg Chem», 1966, v 5, № 1, p 130—132
- 61 **Martin H., Albers A.** Koordinations Verbindungen des Uranhexafluorids Fluoro Uranat (VI) — «Naturwiss», 1946 Bd 33, № 11, S 370
- 62 **Martin H., Albers A., Dust H. P.** Doppelfluoride des Uranhexafluorids — «Z anorg allgem Chem», 1951, Bd 265, S 128—133
- 63 **Massoth F. E., Hensel W. E.** Kinetics of the reaction between sodium fluoride and uranium hexafluoride I Sodium fluoride powder — «J Phys Chem», 1958, v 62, № 4, p 479—481
- 64 **Massoth F. E., Hensel W. E.** Kinetics of the reaction between uraniumhexafluoride and sodium fluoride II Sodium fluoride pellets and crushed pellets — «J Phys Chem», 1959, v 63, № 5, p 697—702
- 65 **Matcheret G.** «Radiochem Radioanal Lett», 1970, v 3, № 4, p 287—294
- 66 **McNeese L. E.** An experimental study of sorption uranium hexafluoride by sodium fluoride pellets and a mathematical analysis of diffusion with simultaneque reaction ORNL—3494 Oak Ridge, 1968
- 67 **Miller W., Steunenber R. K.** Compact pyrochemical processes — «Reactor Fuel Process Technol», 1968, v. 12, № 2, p 96—100

68. Muller L. — «Acta chimica», 1969, v. 59, p. 1; 1969 v. 59, p. 181; 1969, v. 59, p. 277.
69. Pechiney. Пат. Франции № 1209223, 1960.
70. Peka J. Kinetics of the reaction between sodium fluoride and uranium hexafluoride. — «Coll. Czechosl. Chem. Commun.», 1965, v. 30, p. 217—222.
71. Peka J. Untersuchung der Reaktion des Uran (VI) — Fluorids mit einigen festen Fluoriden. — «Coll. Czechosl. Chem. Commun.», 1966, v. 31, № 11, p. 4245—4251.
72. Peka J., Sedlakova L., Sykora F. Einige Physikalisch-Chemische Eigenschaften des Na_2UF_6 . — «Coll. Czechosl. Chem. Commun.», 1966, v. 31, № 11, p. 449—4452.
73. Peka J., Vachuska J. Decomposition of complex fluorides of the type M_2UF_8 . — «Coll. Czechosl. Chem. Commun.», 1967, v. 32, № 1, p. 426—430.
74. Penneman R. A., Asprey L. B., Sturgeon G. Fluoride complexes of pentavalent uranium. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1932, v. 84, № 23, p. 4608—4609.
75. Quantitative recovery of uranium hexafluoride from a process gas stream. — «Ind. Eng. Chem.», 1959, v. 51, № 2, p. 191—196. Auth.: S. H. Smiley, D. C. Brater, C. C. Littlefield e. a.
76. Rak V., Petržila V. Abhängigkeit der Uranhexafluoridlöslichkeit in Perfluordimethylcyclohexan von der Temperatur. — «Coll. Czechosl. Chem. Commun.», 1968, v. 33, № 10, p. 3374—3377.
77. Ramaswami D., Levitz N. M., Jonke A. A. Engineering development of a fluid-bed fluoride volatility process. — «Nucl. Appl.», 1965, v. 1, № 4, p. 293—300.
78. Reaction de l'hexafluorure d'uranium avec quelques fluorures métalliques. — «Compt. Rend.», 1961, v. 253, № 25, p. 2980—2981. Auth.: M. Michalet, M. Chevreton, D. Massignon e. a.
79. Removal of Impurities from uranium hexafluoride by selective sorption techniques. — «Trans. Amer. Nucl. Soc.», 1967, v. 10, № 2, p. 507.
80. Richardson E. W., McNeese L. E. Пат. США № 3372004, 1968.
81. Rigny P., Plurien P. Resonance paramagnetique dans les fluorides complexes d'uranium (V) de type $\text{UF}_6 \cdot \text{M}$. — «J. Phys. Chem. Solids», 1967, v. 28, № 12, p. 2589—2595.
82. Riha J. G., Riverside N., Trevorrow L. V. E. Пат. США № 3458291, 1969.
83. Rüdorff W., Leutner H. Über Natrium-Uran (V)-fluorid, Na_3UF_8 . — «Liebig's Ann. Chem.», 1960, Bd 632, № 1—3, S. 1—7.
84. Ruff O., Heinzelmann A. Über das Uranhexafluorid. — «Z. anorg. Chem.», 1911, Bd 72, № 1, S. 63—84.
85. Schmetz J. Reprocessing of spent nuclear fuels by fluorine volatility processes. Karlsruhe, 1969.
86. Thoma R. E., Bennet R. E., Ullmann J. W. Пат. США № 3273973, 1966.
87. Trevorrow L. V. E., Gerding T. E., Steindler M. J. The reaction of neptunium hexafluoride with sodium fluoride. — «Inorg. Chem.», 1968, v. 7, № 11, p. 2226—2229.
88. United States Atomic Energy Commission. Пат. ФРГ № 1250801, 1968.
89. Vogel G. J. Processing of irradiated enriched reactor fuels using uranium hexafluoride. — «Progr. Nucl. Energy», Ser 3, 1956, v. 1, p. 286—288.

90. Vogel G. J. Volatility processes. — «Reactor Fuel Process. Technol.», 1968, v. 11, № 3, p. 149—153.
91. Vogel G. J., Barghusen J. J. Volatility processes. — «Reactor Fuel Process. Technol.», 1968, v. 11, № 2, p. 101—106.
92. Vogel G. J., Simmons J. W. Volatility processes. — «Reactor Fuel Process. Technol.», 1968, v. 11, № 4, p. 209—218.
93. Volatility processes. — «Reactor Fuel Process. Technol.», 1963, v. 6, № 1, p. 21—28.
94. Wilson P. W. Reviews pure of applied chemistry, 1972, v. 22, p. 1—12.
95. Wolf A. S., Posey J. C., Rapp K. E. α -Pentafluorid. — «Inorg. Chem.», 1965, v. 4, № 5, p. 751—754.
96. Zachariasen W. H. Double fluorides of potassium or sodium with uranium, thorium or lanthanum. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1948, v. 70, № 6, p. 2147—2151.

К гл. 5

1. Веденеев В. И., Пропой В. И., Саркисов О. М. О пределах самовоспламенения в реакциях фтора с дейтерием. — «Кинетика и катализ», 1969, т. 10, № 5, с. 1161—1162.
2. Галкин Н. П., Крутиков А. Б. Технология фтора. М., Атомиздат, 1968.
3. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе и воде. Справочное пособие. Л., «Химия», 1972, с. 196—197.
4. Исследование механизма самовоспламенения в реакции фтора с водородом. — «Ж. физ. химии», 1969, т. 43, вып. 5, с. 1288—1289. Авт.: В. И. Веденеев, В. В. Носова, В. И. Пропой и др.
5. Калан В. С. Сборник технической и экономической информации. Серия «Охрана труда и техники безопасности». Очистка сточных вод и отходящих газов в химической промышленности. Вып. 2. М., НИИТЭХИМ, 1968, с. 8.
6. Капралова Г. А., Марголина Е. М., Чайкин А. М. Влияние фтора, водорода, кислорода и инертных газов на верхний предел самовоспламенения в реакции фтора с водородом. — «Кинетика и катализ», 1969, т. 10, № 1, с. 32—37.
7. Капралова Г. А., Марголина Е. М., Чайкин А. М. Константа скорости некоторых реакций колебательно возбужденных молекул водорода в реакции фтора с водородом. — «Докл. АН СССР. Сер. хим.», 1971, т. 197, № 3, с. 624—626.
8. Капралова Г. А., Марголина Е. М., Чайкин А. М. Механизм реакции фтора с водородом. — «Докл. АН СССР. Сер. хим.», 1971, т. 198, № 8, с. 634—637.
9. Капралова Г. А., Чайкин А. М. Доказательство нетепловой природы верхнего предела воспламенения в реакции фтора с водородом. — «Кинетика и катализ», 1969, т. 10, вып. 2, с. 245—249.
10. Кинетика фторирования вольфрам-рениевых сплавов. — «Журн. неорг. химии», 1971, т. 16, вып. 5, с. 1345—1348. Авт.: Н. П. Галкин, М. Ф. Сви́деский, Н. П. Петранин и др.
11. Кну́нянц И. Л., Фокин А. В. Мир фтороуглеродов. М., «Знание», 1968.
12. Кну́нянц И. Л., Фокин А. В. Покорение неприступного элемента. М., Изд-во АН СССР, 1963.

13. Колычев Б. С., Куличенко В. В., Раузен Ф. В. Состояние проблемы радиоактивных отходов (обзор). — «Атомная энергия», 1972, т. 33, вып. 3, с. 723—727.
14. Масс-спектрометрическое измерение константы скорости элементарной реакции атомов фтора с водородом. — «Докл. АН СССР. Сер. хим.», 1971, т. 198, с. 622—625. Авт.: А. Ф. Додонов, Г. К. Лавровская, И. И. Морозов и др.
15. О нелинейном механизме самовоспламенения в реакции фтора с дейтерием. — «Изв. АН СССР. Сер. хим.», 1972, № 3, с. 557—559. Авт.: В. П. Булатов, В. И. Веденеев, Ю. М. Гершензон и др.
16. Паттон Ф. С., Гуджин Д. М., Гриффитс В. Л. Ядерное горючее на основе обогащенного урана. Сокр. пер. с англ. Под ред. Н. П. Галкина. М., Атомиздат, 1966.
17. Переработка ядерного горючего. Сокр. пер. с англ. Под ред. А. П. Зефинова. М., Атомиздат, 1964.
18. Раков Э. Г. Регенерация урана из облученных сплавов U—Zr и U—Al возгонкой фторидов в кипящем слое (реферат). — «Атомная техника за рубежом», 1968, № 9, с. 33—34.
19. Рысс И. Г. Химия фтора и его неорганических соединений. М., Госхимиздат, 1956.
20. Смайли С. Аппаратурное оформление гетерогенных процессов в технологии урана. Пер. с англ. В. И. Тарасова. Под ред. Н. Г. Рябцева. М., Изд-во иностр. лит., 1963.
21. Талброзе Б. Л. О существовании третьего цепного предела при самовоспламенении смеси фтора с водородом, ингибированным кислородом. — В кн.: Свободно-радикальные состояния в химии. Новосибирск, «Наука», 1972, с. 165—170.
22. Технология урана. М., Атомиздат, 1964. Авт.: Н. П. Галкин, Б. Н. Судариков, У. Д. Верятин, Ю. Д. Шишков, А. А. Майоров.
23. Федотов М. Г., Веденеев В. И., Саркисов О. М. Фторирование метана при низких давлениях. — «Докл. АН СССР. Сер. хим.», 1972, № 2, с. 401—404.
24. Федотов В. Г., Чайкин А. М. Исследование холодного пламени реакции фтора с водородом. — «Докл. АН СССР. Сер. хим.», 1972, т. 203, № 2, с. 406—408.
25. Фокин А. В. Химия фтора сегодня и завтра. — В кн.: Будущее науки. Вып. 4. М., «Знание», 1971, с. 160—174.
26. Фтор и его соединения. В 2-х т. Пер. с англ. Под ред. И. Л. Кнунянца и Я. М. Варшавского. Т. 1. М., Изд-во иностр. лит., 1953.
27. Харрингтон Ч., Рюэле А. Технология производства урана. Пер. с англ. Под ред. А. С. Займовского и Г. Л. Зверева. М., Госатомиздат, 1961.
28. Химия галогидных соединений фтора. М., «Наука», 1968. Авт.: Н. С. Николаев, В. Ф. Суховерхов, Ю. Д. Шишков и др.
29. Химическая технология облученного ядерного горючего. М., Атомиздат, 1971. Авт.: Б. В. Громов, Б. Н. Судариков, В. И. Савельева, Э. Г. Раков, В. А. Зайцев.
30. Южин В. С., Кожевников А. Н. Разработка системы удаления газа АЭС в ФРГ (реферат). «Атомная техника за рубежом», 1972, № 2, с. 27—34.
31. Эффективность систем очистки радиоактивных газовых отходов АЭС ВК-50. — «Атомная энергия», 1973, т. 34, вып. 4, с. 285—286. Авт.: Е. К. Якшин, А. Г. Черепов, Ю. В. Чечеткин и др.
32. Analysis and disposal of fluorine. — «Ind. Eng. Chem.», 1947, v. 39, № 3, p. 286—288. Auth.: S. G. Turbull, A. E. Benning, G. W. Feldmann e. a.
33. Aoyama S., Kanda E. Studies on fluorine at low temperatures. — «Bull. Chem. Soc. Japan», 1937, v. 12, № 10, p. 455—457.
34. Barghusen J. J. Volatility processes. — «Power Reactor Technol. Reactor Fuel Process.», 1967, v. 10, № 1, p. 70—78.
35. Barghusen J. J., Ibid., 1967, v. 10, № 2, p. 160—164.
36. Barghusen J. J., Ibid., 1967—1968, v. 11, № 1, p. 53—59.
37. Barghusen J. J., Ibid., 1965, v. 8, № 2, p. 88—97.
38. Belmore E. A., Ewalt W. M., Wojcik B. H. Production of polyperfluorovinyl chloride. — «Ind. Eng. Chem.», 1947, v. 39, № 3, p. 338—342.
39. Burford W. B., Hamilton J. M. Disposal of fluorine by caustic scrubbing. — In: Preparation, properties and technology of fluorine and organic fluorocompounds. New York—Toronto—London, McGraw-Hill Book Company, 1951, p. 133—157.
40. Cady G. H. Reaction of fluorine with water and with hydroxides. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1935, v. 57, № 2, p. 246—249.
41. Chilenskas A. A. Fluidized-bed fluoride volatility processing of UO₂ fuels. — «Nucl. Appl.», 1968, v. 5, № 1, p. 11—19.
42. Downing R. C. A 1500-amp cell for fluorine generation. — In: Preparation, properties and technology of fluorine and organic fluorocompounds. New York—Toronto—London, McGraw-Hill Book Company, 1961, p. 31—77.
43. Eisenbud M., Harris W. Meteorological technics in air pollution surveys. — «Hyg. Occupational Med.», 1951, v. 3, № 1, p. 90—97.
44. Evring H. E., Kassel L. S. Hydrogen and Fluorine. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1933, v. 55, p. 2796—2797.
45. Fichter F. Oxydationen mit Fluor. — «Z. Elektrochem.», 1927, Bd 33, № 11, S. 513—514.
46. Fichter F., Goldbach A. Oxydationen mit Fluor. — «Helv. chim. acta», 1932, v. 15, p. 1511—1520.
47. Fichter F., Humpert K. Oxydationen mit Fluor. — «Helv. chim. acta», 1926, v. 9, № 3, p. 467—469; v. 9, № 3, p. 521—525; v. 9, № 4, p. 602—611.
48. Fluidized bed reprocessing of graphite matrix. — «Ind. Eng. Chem.», 1966, v. 5, № 1, p. 51—59. Auth.: J. J. Reilly, S. J. Wachtel, R. Johnson e. a.
49. Fluorination of petroleum oils in liquid phase with silver difluoride. — «Ind. Eng. Chem.», 1947, v. 39, № 3, p. 352—354. Auth.: W. S. Struve, A. F. Benning, F. W. Downing e. a.
50. Cmelins Handbuch der anorganische Chemie. 8 Aufgabe. Hauptredakteur A. Kotowski. Fluor Ergänzungsband, 1959.
51. Holmes J. Versatile scrub tower removes halogen off-gases. — «Chem. Eng.», 1961, № 26, p. 94.
52. Holmes J. T., Koppel L. B., Jonke A. A. Fluidized bed disposal of fluorine. — «Ind. Eng. Chem. Process Design Developm.», 1967, v. 6, № 4, p. 408—413.
53. Industrial scale development of fluorocarbon processes. — «Ind. Eng. Chem.», 1947, v. 39, № 3, p. 289—358. Auth.: E. H. Cady, A. V. Crosse, E. J. Barber e. a.
54. Iury S. H. Пат. США № 3125409, 1964.

55. Kanda E. Studies of fluorine at low temperatures. — «Bull. Chem. Soc. Japan», 1937, v. 12, № 10, p. 458—462.
56. Landay R., Rosen R. Fluorine disposal. — «Ind. Eng. Chem.», 1948, v. 40, p. 1389—1393.
57. Landay R., Rosen R. Industrial handling of fluorine. — «Ind. Eng. Chem.», 1947, v. 39, № 3, p. 281—286.
58. Landay R., Rosen R. Industrial handling of fluorine. — In.: Preparation, properties and technology of fluorine and organic fluorocompounds. New York—Toronto—London, McGraw-Hill Book Company, 1951, v. 133—157.
59. Mecham W. J., Volatility processes. — «Reactor Fuel Process. Technol.», 1965, v. 8, № 2, p. 88—97.
60. Metallic fluoride in fluorocarbon synthesis. — «Ind. Eng. Chem.», 1947, v. 39, № 3, p. 343—345. Auth.: F. D. Fowler, H. C. Anderson, J. M. Hamilton e. a.
61. Moissan. Das Fluor. Berlin, 1910.
62. Picon M., Domange L. Action du fluor sur les sulfate, sulfite et thiosulfite de sodium. — «Compt. Rend.», 1953, v. 236, № 7, p. 704—706.
63. Quantitative recovery of uranium hexafluoride from a process gas stream. — «Ind. Eng. Chem.», 1959, № 2, p. 191—196. Auth.: S. H. Smiley, D. C. Brater, C. C. Littlefield e. a.
64. Ramaswami D., Levitz N. M., Jonke A. A. Engineering development of a fluid-bed fluoride volatility process. — «Nucl. Appl.», 1965, v. 1, № 4, p. 293—300.
65. Ritter R. L., Smith H. A. The kinetics and mechanism of the fluorination of copper oxide. — «J. Phys. Chem.», 1966, v. 70, № 3, p. 805—814.
66. Rüdorff W., Rüdorff G. Zur Konstitution des Kohlenstoffmonofluorids. — «Z. anorg. Chem.», 1947, Bd 253, № 5—6, S. 281—296.
67. Ruff O., Bretschneider O. Die Reaktionsprodukte der verschiedenen Kohlenstoffformen mit Fluor. — «Z. anorg. allgem. Chem.», 1934, Bd 217, № 1, S. 1—18.
68. Ruff O., Keim R. Die Reaktionsprodukte der verschiedenen Kohlenarten mit Fluor. — «Z. anorg. allgem. Chem.», 1930, Bd 192, № 2, S. 249—252.
69. Schroeder H. J., Queiser H., Reim W. Abgasanlage im Kernkraftwerk Gundremmingen Offgas. — «Kerntechnik», 1971, Bd 13, № 5, S. 205—213.
70. Slessor Ch., Schram S. R. Preparation, properties and technology of fluorine and organic fluorocompounds. Part III A. Partial fluorination of organic compounds by replacement of chlorine. New York—Toronto—London, McGraw-Hill Book Company, 1951, p. 207—713.
71. Smiley S. H., Schwitt C. R. Continuous disposal of fluorine. — «Ind. Eng. Chem.», 1954, v. 46, № 2, p. 244—247.
72. The temperature of the hydrogenfluorine flame. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1951, v. 73, № 11, p. 5514. Auth.: R. H. Wilson, J. B. Conway, A. Engelbrecht e. a.
73. Vogel G. J. Volatility processes. — «Reactor Fuel Process. Technol.», 1968, v. 11, № 3, p. 149—153.
74. Vogel G. J., Barghusen J. J. Volatility processes. — «Reactor Fuel Process. Technol.», 1968, v. 11, № 2, p. 101—106.

75. Watanabe N., Koyama I., Ioshizawas. Studies on the preparation of the fluorine and its compounds. — «J. Electrochem. Soc. Japan», 1964, v. 32, № 1, p. 17—25.

К гл. 6

1. Авторское свидетельство СССР № 163594, 1964. — «Бюл. изобр.», 1964, № 13. Авт.: Д. Ф. Ризе, Г. Н. Богачев, З. С. Банных и др.
2. Авторское свидетельство СССР № 178796, 1966. — «Бюл. изобр.», 1966, № 4. Авт.: А. Л. Климов, Б. Г. Зотов, А. А. Гайденко и др.
3. Авторское свидетельство СССР № 148033, 1969. — «Бюл. изобр.», 1969, № 12. Авт.: Б. Н. Зверев, А. А. Гольдинов, В. И. Луковатский и др.
4. Беляев А. И. Металлургия легких металлов. Изд. 5-е. М., Metallurgizdat, 1962.
5. Богачев Г. Н., Голубенко Н. П. Получение фтористого водорода воздействием серной кислоты на фтористый натрий. — «Труды УНИХИМ», 1958, вып. 5, с. 288—290.
6. Богачев Г. Н., Гузь С. Ю. Производство криолита, фтористого алюминия и фтористого натрия. М. — Л., Metallurgizdat, 1940.
7. Буслаев Ю. А., Бочкарева В. А. Способ обезвреживания 40%-ной плавиковой кислоты. Авторское свидетельство СССР № 780378, 1962 — «Бюл. изобр.», 1963, № 17.
8. Буслаев Ю. А., Давыдович Р. Н., Бочкарева В. А. Пирогидролиз комплексных фторидов титана, циркония, тантала, молибдена и вольфрама. — «Изв. АН СССР. Сер. неорган. матер.», 1965, т. 1, с. 483.
9. Взаимодействие двуокиси кремния с фтористым водородом. — «Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева», 1972, вып. 69, с. 80—82. Авт.: В. И. Родин, В. А. Зайцев, Б. В. Громов и др.
10. Вольфович С. И., Габриелова М. Г. Термические процессы получения фтористого натрия. — «Хим. пром.», 1951, № 3, с. 72—75.
11. Вольфович С. И., Завелевич П. М. Получение фтористого натрия в качестве побочного продукта при суперфосфатном производстве. — «Минеральное сырье и цветные металлы», 1929, № 4, с. 408—424.
12. Выделение кремнефтористых солей из экстракционной фосфорной кислоты при переработке фосфоритов Кара-Тау. — «Фосф. пром.», 1972, № 8 (3), с. 74—75. Авт.: В. А. Зайцев, Л. Н. Архипова, А. Ф. Гафарова и др.
13. Габриелова М. Г., Морозова М. А. Производство ядохимикатов. М. — Л., «Химия», 1953.
14. Габриелова М. Г., Морозова М. А. Производство неорганических ядохимикатов. Изд. 2-е. М. — Л., «Химия», 1964.
15. Габриелова М. Г., Ремен Р. Е. О суспензионном методе получения фтористого натрия. — «Сообщ. научн.-техн. раб. НИИУИФ», 1957, вып. 2, с. 50—51.
16. Габриелова М. Г., Субботина О. П., Томилова Н. Д. Производство фторидов и кремнефторидов натрия, кальция, магния и цинка. — В кн.: Исследования по химии и технологии удобрений, пестицидов и солей. М., «Наука», 1966.

17. Галкин Н. П., Крутиков А. Б. Технология фтора. М., Атомиздат, 1968.
18. Галкин Н. П., Судариков Б. Н. и др. Технология урана. М., Атомиздат, 1964.
19. Гафарова А. Ф., Зайцев В. А., Шокин И. Н. Обесфторивание фосфорной кислоты методом осаждения. — «Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева», 1973, вып. 73, с. 18—20.
20. Термическая переработка фосфатов на удобрения и кормовые средства. Под редакцией С. И. Вольфовича. М., «Химия», 1964.
21. Диаграмма плавкости системы $\text{NH}_4\text{F}-\text{NH}_4\text{HF}_2$. — «Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева», 1968, вып. 58, с. 37—40. Авт.: Б. Н. Судариков, В. А. Черкасов, Э. Г. Раков и др.
22. Дорниш М. О., Сладкова М. В. Выделение фтора и кремния из технологической фосфорной кислоты. — «Хим. пром.», 1935, т. 12, № 11, с. 1160—1161.
23. Зотов Б. Г., Зайцев В. А., Громов Б. В. Получение фтористого водорода методом направленного гидролиза. — «Хим. пром.», 1973, № 6, с. 445—447.
24. Зотов Б. Г., Зотова Ф. Н. Авторское свидетельство СССР № 159806, 1964. — «Бюл. изобр.», 1966, № 2.
25. Зотов Б. Г., Зотова Ф. Н. Авторское свидетельство СССР № 239258, 1969. — «Бюл. изобр.», 1969, № 11.
26. Изучение кинетики гидрофторирования нитрида кремния. — «Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева», 1970, вып. 67, с. 73—76. Авт.: Ю. Н. Горячкин, В. А. Зайцев, М. Л. Коцарь и др.
27. Инструкция по санитарному содержанию помещений и оборудования производственных предприятий № 658—65. М., Мин. здрав. СССР, 1967.
28. Исследование конденсации бифторида аммония. — «Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева», 1967, вып. 56, с. 228—231. Авт.: Б. Н. Судариков, Э. Г. Раков, В. Д. Братишко и др.
29. Исследование растворимости кремнефтористых солей в системах $\text{H}_3\text{PO}_4-\text{Na}_2\text{SiF}_6-\text{Na}_2\text{HPO}_4-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_3\text{PO}_4-\text{K}_2\text{SiF}_6-\text{K}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$. — «Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева», 1973, вып. 75, с. 55—56. Авт.: А. Ф. Гафарова, В. А. Зайцев, И. Н. Шохин и др.
30. Исследование систем $\text{K}_2\text{SiF}_6-\text{KF}-\text{HF}$ и $\text{K}_2\text{SiF}_6-\text{KF}-\text{HF}-\text{H}_2\text{O}$. — «Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева», 1972, вып. 79, с. 71—72. Авт.: Ю. Н. Горячкин, В. И. Родин, В. А. Зайцев и др.
31. Карбонизационный процесс получения криолита из кремнефтористых газов. — «Журн. прикл. хим.», 1958, т. 31, № 7, с. 969—976. Авт.: С. И. Вольфович, Т. И. Соколова, З. Г. Кулагина-Смирнова и др.
32. Козлов Ю. А. Переработка кремнефтористого натрия — отходы криолитовых заводов — на криолит. — «Журн. прикл. хим.», 1964, т. 37, № 3, с. 470—476.
33. Лопаткина Г. А., Нечанова Л. А., Богачев Г. Н. Состояние производства фтористых солей из кремнефтористоводородной кислоты. — «Труды УНИХИМ», 1973, вып. 28, с. 3—6.
34. Михайлов М. А., Ведерникова Т. И. Авторское свидетельство СССР № 170472, 1965. — «Бюл. изобр.», 1965, № 9.
35. Михайлов М. А., Ведерникова Т. И. Гидротермический способ получения фтористого водорода. — «Изв. СО АН СССР», 1968, № 9, вып. 4, с. 112—116.
36. Михайлов М. А., Ведерникова Т. И. Кинетика пирогидролиза фторидов цинка и кадмия в динамических условиях. — «Сообщ. Дальневосточного филиала СО АН СССР», 1962, вып. 15, с. 41—44.
37. Михайлов М. А., Ведерникова Т. И. Пирогидролиз фторидов магния, стронция и бария в динамических условиях. — «Сообщ. Дальневосточного филиала СО АН СССР», 1962, вып. 15, с. 37—41.
38. Михайлов М. А., Ожигов Е. П. Оценка реакционной способности фторидов металлов II группы периодической системы Д. И. Менделеева по отношению к парам воды в свете явления вторичной периодичности. — Сообщ. о научн.-исслед. раб. членов Приморского ВХО им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 3, с. 55—64.
39. Михайлов М. А. Получение плавиковой кислоты пирогидролизом флюорита. — «Труды Дальневосточного филиала СО АН СССР. Сер. хим.», 1961, вып. 5, с. 46—98.
40. Непрерывный метод получения кремнефтористого натрия. — «Труды ЦНИХИМ», 1973, вып. 28, с. 26—31. Авт.: Г. Н. Богачев, Н. П. Окуцева, З. А. Чазова и др.
41. Обесфторивание экстракционной фосфорной кислоты осаждением кремнефтористых солей натрия и калия. — «Хим. пром.», 1974, вып. 7, с. 523—526. Авт.: В. А. Зайцев, А. Ф. Гафарова, Б. В. Громов и др.
42. Павлович-Волковский А. Г. Авторское свидетельство СССР № 108374, 1957. — «Бюл. изобр.», 1957, № 1.
43. Павлович-Волковский А. Г., Зарицкий С. Х. Авторское свидетельство СССР № 109049, 1957. — «Бюл. изобр.», 1957, № 1.
44. Павлович-Волковский А. Г., Зарицкий С. Х. Авторское свидетельство СССР № 125550, 1960. — «Бюл. изобр.», 1960, № 2.
45. Переработка кремнефторсодержащих отходов суперфосфатных производств. — «Хим. пром.», 1970, № 12, с. 906—909. Авт.: В. А. Зайцев, Ю. Г. Пучков, Б. В. Громов и др.
46. Получение тождисперсного кремнезема пирогидролитическим превращением SiF_4 в газовой фазе. — «Журн. прикл. хим.», 1967, т. 40, № 8, с. 1667—1675. Авт.: З. Г. Смирнова, Н. З. Никитина, В. В. Илларионов и др.
47. Получение фтористого водорода из отходящих газов суперфосфатных производств. — «Тезисы докладов на отраслевом научно-техническом совещании 1—4 июля 1969 г.». Пермь, ГИПХ, Л., 1969, с. 5—9. Авт.: С. С. Марков, А. А. Чижик, Ю. Д. Некрасов и др.
48. Получение фтористого водорода из четырехфтористого кремния. — «Хим. пром.», 1961, № 7, с. 450—452. Авт.: И. М. Богуславский, С. И. Вольфович, С. Б. Казакова и др.
49. Прейскурант оптовых цен на химическую продукцию. № 05—0,1. М., Прейскурант, 1967.
50. Применение фторидов калия для очистки фтористого водорода. — «Труды МХТИ», 1972, вып. 69, с. 41—43.
51. Разложение кремнефтористых солей минеральными кислотами. — «Хим. пром.», 1974, № 10, с. 768—771. Авт.: В. А. Зайцев, Л. Н. Архипова, А. А. Новиков и др.

51. **Разработка** процесса предварительного обесфторивания шлаков фосфорного производства. — «Фосф. пром.», 1972, № 8 (3), с. 52—54. Авт.: Д. А. Патрушев, Ю. А. Щипакин, Л. М. Устюгова и др.
52. **Родин В. И., Зайцев В. А., Громов Б. В.** Термодинамический анализ взаимодействия четырехфтористого кремния с водяным паром. — «Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева», 1972, вып. 69, с. 77—79.
53. **Рысс И. Г.** Термодинамические константы фтористого кремния. О равновесии гидролиза фтористого кремния. — «Журн. физ. хим.», 1940, т. 14, № 4, с. 571—581.
54. **Рысс И. Г.** Химия фтора и его неорганических соединений. М., Госхимиздат, 1956.
55. **Сенин В. Н., Зайцев В. А., Громов Б. В.** Равновесие между жидкостями и паром в системе бифторид — вода. — «Труды МХТИ», 1969, вып. 62, с. 74—76.
56. **Скрылев Л. Д.** К вопросу переработки кремнефтористоводородной кислоты суперфосфатных заводов на фтористый алюминий и активную двуокись кремния. — «Журн. прикл. хим.», 1968, т. 41, № 1, с. 1—8.
57. **Скрылев Л. Д.** Кинетика и механизм взаимодействия кремнефтористоводородной кислоты с гидратом окиси алюминия. — «Журн. прикл. хим.», 1966, т. 39, № 1, с. 58—64.
58. **Скрылев Л. Д.** О свойствах двуокиси кремния, образующейся при переработке кремнефтористоводородной кислоты суперфосфатных заводов на фтористый алюминий. — «Журн. прикл. хим.», 1966, т. 39, № 2, с. 305—311.
59. **Соколовский А. А., Сладкова М. В., Гофман И. Л.** Выделение фтора и кремния из фосфорной кислоты. — «Труды НИУИФ», 1940, вып. 153, с. 111—121.
60. **Тананаев И. В.** О тройной системе $KF-HF-H_2O$. — «Журн. прикл. химии», 1938, т. II, № 2, с. 214—219.
61. **Термодинамическое обоснование и опытная проверка** процесса получения фтористого водорода и нитрида кремния из тетрафторида кремния. — «Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева», 1970, вып. 67, с. 76—78. Авт.: Ю. Н. Горячкин, В. А. Зайцев, М. Л. Коцарь и др.
62. **Технологическая разработка** процесса получения пирогенного тонкодисперсного кремнезема из отходящих газов суперфосфатной промышленности. — В кн.: Исследования по химии и технологии удобрений, пестицидов и солей. М., «Наука», 1966, с. 256—264.
63. **Исследования** по технологии неорганических соединений. Свердловск, изд. УНИХИМ, 1973, вып. 28.
64. **УНИХИМ.** Химия и технология соединений фтора. Отв. ред. Г. Н. Богачев. Л., «Химия», 1968, вып. 17.
65. **Фториды аммония и утилизация фтора** из отходящих газов. — «Хим. пром.», 1963, № 10, с. 752—754. Авт.: Н. П. Галкин, В. А. Шубин, А. С. Крылов и др.
66. **Худoley Н. П.** Использование отходов суперфосфатного производства. Киев, «Наукова думка», 1958.
67. **Adkins P. E.** Пат. США № 3080213, 1963.
68. **Bertolacini R. J., Brennan H. M.** Пат. США № 3094384, 1963.
69. **Buss A. G.** Пат. Англии № 1056057, 1967.
70. **Carothers J. N., Hurka R. J.** Пат. США № 3494736, 1970.
71. **Clarkson E. P.** Пат. Англии № 1060519, 1967.
72. **Commissariat à l'énergie atomique.** Пат. Франции № 1492808, 1967.
73. **Cooper A. H.** Пат. США № 3245756, 1966.
74. **Gunningham G. L.** Пат. США № 3000702, 1963.
75. **Gunningham G. L.** Пат. США № 3021193, 1963.
76. **Deadmore D. L., Mashin J. S., Allen A. W.** Stability of Inorganic Fluorine-Bearing Compounds. — «J. Amer. Cer. Soc.», 1962, v. 45, № 3, p. 120—122.
77. **Dexter T. H., Peterson J. H.** Пат. США № 3316060, 1967.
78. **Flemmert G. L.** Пат. Англии № 857118, 1960.
79. **Flemmert G. L.** Пат. Англии № 935605, 1963.
80. **Flemmert C. L.** Пат. США № 3087787, 1963.
81. **Flemmert G. L.** Пат. ФРГ № 1075567, 1960.
82. **Fluorine recovery by the phosphate fertilizer industry.** — «Phosphorus and Potassium», 1971, № 54, p. 21—24.
- 82a. **Fugate A. D., Banning L. H.** Defluorination of Silicons Fluor-sparsat at Elevated Temperatures, Bureau of Mines Report of Investigation, 1961, № 5809, p. 23.
83. **Garasy Asahy.** Пат. Японии № 30445, 1970.
84. **Groß A.** Пат. ФРГ № 923366, 1955.
85. **Gunn E. F.** Пат. США № 3273963, 1966.
86. **Hausman J. M.** Пат. США № 3140512, 1962.
- 86a. **Hennig R. R.** Пат. США № 3421853, 1969.
87. **Hiroto C., Ikeno K., Inada T.** Пат. Японии № 9127, 1958.
88. **Honston T. T.** Пат. США № 3128124, 1965.
89. **Honston T. T.** Пат. США № 3128128, 1965.
90. **Yacoe J. C.** Пат. США № 2846290, 1958.
91. **Yamaguchi T., Sasakura M.** Пат. Японии № 7702, 1963.
92. **Yamaguchi T., Sasakura M.** Пат. Японии № 7703, 1963.
93. **Yamaguchi T., Sasakura M.** Пат. Японии № 7705, 1963.
94. **Kamlet J.** Пат. США № 2996355, 1961.
95. **Kidde G. E.** Пат. США № 2981601, 1961.
- 95a. **Koch R. K., Blache H. E.** Aluminium Fluoride From Wet Hydrogen Fluoride Offgas, Bureau of Mines Report of Investigations, 1961, № 5820, p. 11.
96. **Lenfesty F. A., Farr T. D., Brosheer J. C.** Equilibrium in the System of SiF_4-H_2O . — «Ind. Eng. Chem.», 1952, v. 44, № 4, p. 1448—1450.
97. **A method for Recovering Fluorine as Sodium Silicofluoride.** — «Ind. Eng. Chem.», 1961, v. 53, № 9, p. 705—707. Auth.: S. Atkin, E. Peliti, A. P. Vild e. a.
98. **Molynex F.** Production of AlF_3 . — «Australian Chem. Proc. Eng.», 1970, v. 23, № 2, p. 241—244.
99. **Morley J. P., Lonergan S. J.** Пат. США № 1857471, 1932.
100. **Пат. США № 3506394, 1970.** Auth.: S. Okamura, T. Omoto, M. Ezaki e. a.
- 100a. **Пат. США № 3017246, 1962.**
- 100b. **Пат. США № 3073676, 1963.**
101. **Pechiney (Compagnie de Produits Chimiques Electrometallurgiques).** Пат. Франции № 150956, 1958.
102. **Peterson J. A., Wulegala J. J.** Пат. США № 3333673, 1967.
103. **Peterson J. A., Wulegala J. J.** Пат. США № 3338673, 1967.

104. **Produits Chimiques Pechiney Saint-Gobain** resident en France (Seine). Пат. Франции № 1334532, 1963.
105. **Prorea** resident en France. Пат. Франции № 1439223, 1966.
106. **Riedel** — de Haen. Пат. ФРГ № 939867, 1956.
107. **Ross J. F.** Пат. США № 3557788, 1967.
108. **Schober R.** Пат. ФРГ № 101504, 1957.
109. **Secord R. W., Carpenter C. R.** Пат. США № 3128152, 1964.
110. **Seeman J.** Пат. ФРГ № 1040001, 1958.
111. **Slach A.** Fertilizer Science and Technology. Part I, New York, 1968.
112. **Stert G., Harel S.** Пат. Англии № 891276, 1962.
113. **Stevens, Langner.** Пат. Англии № 963089, 1964.
114. **Treitter T. L., Bunin D. S.** Пат. США № 3379501, 1968.
115. **Tuffs L. E.** Пат. США № 3157469, 1964.
116. **Ugine Kahilmann.** Пат. Франции № 1532532, 1968.
117. **Wilkinson E. G.** Пат. США № 3218126, 1965.
118. **Augustyn W., Krystyna Dubik K., Kossuth A., Oskedra M.** Przemysl Chemiczny, 1974, № 53/2, p. 98—101.

К гл. 7

1. **Габович Р. Д.** Фтор и его гигиеническое значение. М., Медгиз, 1957.
2. **Громов Б. В., Зайцев В. А.** «Фтор» — это значит «разрушительный»! — «Химия и жизнь», 1971, № 9, с. 38—40.
3. **Жаворонков А. А., Хованская М. Г., Короленко В. П.** Состояние печени при интоксикации фтором. — «Вестн. АМН СССР», 1969, № 9, с. 39—42.
4. **Жаворонков А. А.** География эндемического флюороза на земном шаре. — «Вестн. АМН СССР», 1968, № 1, с. 30—46.
5. **Книжников В. А.** Фтор в воде как гигиеническая проблема. — «Труды Казахск. ин-та эпидемиологии, микробиологии и гигиены», 1958, т. 3, с. 331—348.
6. **Линдберг З. Я.** Количество фтора в почве и овощах около суперфосфатного завода. — «Вопросы питания», 1956, т. 15, № 4, с. 41—45.
7. **Морозов В. А., Кодем Д. Г.** Загрязнение почвы выбросами суперфосфатных производств. — «Гигиена и санитария», 1953, № 6, с. 8—11.
8. **Отходы производства фосфорных удобрений** — перспективное сырье для получения фтора. — «Хим. пром.», 1971, № 8, с. 593—596. Авт.: В. А. Зайцев, В. И. Родин, Б. В. Громов и др.
9. **Петров В. И., Линская Ф. С., Логачева Л. И.** Случай повреждения земных насаждений в результате воздействия фтора. — «Гигиена и санитария», 1961, № 1, с. 77—79.
10. **Писарева М. Ф.** О содержании фтора в некоторых пищевых продуктах Казахстана. — «Вестн. АН Каз.ССР», 1955, № 10 (127), с. 86.
11. **Томмэ М. Ф., Печкурова В. Б.** Скармливание свинкам кормового фосфата с повышенным содержанием фтора не рекомендуется. — «Вестн. с.-х. науки», 1968, № 6, с. 138—140.
12. **Фортунатов И. К.** Критический обзор американских работ по влиянию промышленных дымов и газов на леса. — «Докл. моск. с.-х. академии им. К. А. Тимирязева», 1958, вып. 36, с. 195—199.

13. **Юсупов М. И., Шафикова Р. А.** Патологоморфологические изменения органов у рогатого скота при отравлении соединениями фтора. — «Уч. зап. Казахск. вет. ин-та», 1967, т. 98, с. 263—265.
14. **Borei H.** Inhibition of cellular oxidation by fluorine. — «Arkiv Chemie Mineral. Geol.», 1945, v. 20A, № 8, p. 215.
15. **Gross F. L., Ross R. W.** New Developments in Fluoride Emissions from Phosphate Processing Plants. — «J. Air Poll. Control. Assoc.», 1969, v. 19, № 1, p. 15—17.
16. **Effect of various levels of fluorine, stilbestrol, and oxytetracycline in the fattening ration of lambs.** — «J. Animal Sci.», 1963, v. 22, p. 51—55. Auth.: L. E. Harris, R. J. Raleigh, M. A. Madsen e. a.
17. **Fluorides and Human Health.** Geneva, «World Health Organisation», 1970.
18. **Fluorine: its toxicity to plants and its control in soils.** — «Soil Sci.», 1949, v. 67, p. 269—278. Auth.: A. L. Prince, F. E. Baer, E. G. Brennan e. a.
19. **Fluorosis in Cattle.** — «Utah Agricultural Experiment Station», Special Report, 1964, № 17, p. 25. Auth.: D. A. Greenwood, J. L. Shupe, G. E. Stoddard e. a.
20. **Gericke S., Kurmies B.** Fluorgehalt und Fluoraufnahme von Kulturpflanzen. — «Phosphorsäure», 1955, Bd 15, S. 50—63.
21. **Gwirtsman J., Mavrodineanu R., Coe R. R.** Determination of fluorides in plant tissue, air and water. — «Anal. Chem.», 1957, v. 29, p. 887—892.
22. **Klement R., Trömel G.** Hydroxylapatit, der Hauptbestandteil der anorganischen Knochen- und Zahnschmelze. — «Hoppe — Seylers Z. physiol. Chem.», 1932, Bd 213, S. 263—269.
23. **Ledbetter M. C., Mavrodineanu R., Weiss A. G.** Distribution studies of radioactive fluorine-18 and stable fluorine-19 in tomato plants. — «Contrib. Boyce Thompson Inst. Plant Research», 1960, v. 20, p. 331—350.
24. **McClendon J. F., Gershon-Cohen J.** Reduction of dental caries and goiter by crops fertilized with fluorine and iodine. — «J. Agr. Food Chem.», 1955, v. 3, p. 72—73.
25. **Morse H. H.** The toxic influence of fluorine in phosphatic fertilizers on the germination of corn. — «Soil Sci.», 1935, v. 39, p. 177—193.
26. **Pilet P. E.** Influence of fluorine and β -indoleacetic acid on the respiration of root tissue. — «Rev. gen. Bot.», 1964, v. 71, p. 12—21.
27. **Pilet P. E.** Sur la pénétration du fluor dans les feuilles; action de l'acide β -indolylacétique. — «Bull. Soc. Bot. Suisse», 1963, v. 73, p. 58—92.
28. **Relative effects of feeding hay atmospherically contaminated by fluoride residue, normal hay plus calcium fluoride to dairy heifers.** — «Amer. j. vet. Res.», 1962, v. 23, p. 777—787. Auth.: J. L. Shupe, M. L. Miner, L. E. Harris e. a.
29. **Shupe J. L., Alther E. W.** The effects of Fluorides on Livestock, with Particular Reference to Cattle. — In: Pharmacology of Fluorides. Sub. — Editor Frank A. Smith. Springer-Verlag, New York Inc., 1966, p. 307—354.
30. **The effect of fluorine on dairy Cattle. II. Clinical and pathologic effects.** — «Amer. J. vet. Res.», 1963, v. 24, p. 964—976. Auth.: J. L. Shupe, M. L. Miner, D. A. Greenwood e. a.

31. **The effect of fluorine on dairy Cattle.** V. Fluorine in the urine as an estimator of fluorine intake — «Amer. J. vet. Res», 1963, v. 24, p. 300—306. Auth. J. L. Shupe, L. E. Harris, D. A. Greenwood e. a.
32. **The fluorine content of Fukien tea.** — «Food Research», 1949, v. 14, p. 98—103. Auth.: T. H. Wang, C. S. Lin, C. Wu e. a.
33. **Thomas M. D., Alther E. W.** The Effects of Fluoride in Plants. — In: Pharmacology of Fluorides. Sub-Editor Frank A. Smith. Springer-Verlag, New York Inc., 1966, p. 231—306.
34. **Thomas M. D.** Effects of air pollution on plants — In: Air Pollution World Health Organisation, Monograph Series, Geneva, 1961, № 46, p. 233—278.
35. **Zimmermann P. W., Hitchcock A. E., Gwirtsman J.** Fluorine in food with special reference to tea. — «Contrib. Boyce Thompson Inst.», 1957, v. 19, p. 49—53.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	4
Глава 1. Производство фосфорных удобрений — перспективный источник фтора	7
1. Сырьевые ресурсы фтора	7
2. Распределение фтора при производстве фосфорных удобрений	12
3. Пути увеличения степени утилизации фтора при производстве фосфорных удобрений	21
Глава 2. Абсорбционные методы улавливания фторсодержащих газов	24
1. Физико-химические свойства систем, содержащих фтористый водород и четырехфтористый кремний	25
2. Абсорбционное улавливание фтористого водорода и четырехфтористого кремния различными поглотителями	31
3. Аппаратурное оформление абсорбционных процессов	41
Глава 3. Хемосорбционные методы улавливания фтористого водорода и четырехфтористого кремния из технологических газов	52
1. Улавливание фтористого водорода на фторидах металлов	53
Общие сведения	53
Условия образования и термическая устойчивость гидрофторидов щелочных и щелочноземельных металлов	55
Очистка газов с помощью фторидов	68
2. Улавливание четырехфтористого кремния на фторидах металлов	77
3. Улавливание фтористого водорода на известняке	81
4. Улавливание фтористого водорода на активированной окиси алюминия	83
5. Другие способы улавливания фтористого водорода и четырехфтористого кремния	84

Глава 4 Хемосорбционные и абсорбционные методы улавливания гексафторида урана из сбросных газов	87
1. Улавливание гексафторида урана на фторидах металлов	89
Взаимодействие гексафторида урана с фторидами щелочных металлов	89
Взаимодействие гексафторида урана с фторидами щелочноземельных металлов	108
Взаимодействие гексафторида урана с тетрафторидом урана	113
Взаимодействие гексафторида урана с фторидами других металлов	115
Улавливание гексафторида урана на гранулированном фториде натрия	117
Улавливание гексафторида урана на порошкообразном фториде натрия	124
Улавливание гексафторида урана на тетрафториде урана	125
2. Улавливание гексафторида урана на активированном угле	127
3. Улавливание гексафторида урана на кальцинированной соде	127
4. Улавливание гексафторида урана на активированной окиси алюминия	128
5. Улавливание гексафторида урана на сульфате кальция	129
6. Абсорбция гексафторида урана инертными растворителями	130
7. Другие способы улавливания гексафторида урана	131
Глава 5 Извлечение фтора из технологических газов	133
1. Абсорбционные способы улавливания фтора	134
2. Взаимодействие фтора с водяным паром	137
3. Взаимодействие фтора с водородом и углеводородами	139
4. Взаимодействие фтора с углеродом	141
5. Улавливание фтора на активированной окиси алюминия	142
6. Улавливание фтора на натронной извести	145
7. Другие способы улавливания фтора	146
Глава 6. Получение фтористых соединений	149
1. Получение кремнефтористых натрия и калия	149
2. Получение фторид-бифторида и кремнефторида аммония	157
3. Получение фтористого натрия	161
Свойства, применение	161
Получение фтористого натрия суспензионным способом	16
Получение фтористого натрия термическим способом	162
Получение чистого фтористого натрия	163
4. Получение криолита и фтористого алюминия	163
Сырье, свойства, потребление	163
Получение криолита и фтористого алюминия из растворов кремнефтористоводородной кислоты	166

Получение криолита и фтористого алюминия из кремнефторида натрия, бифторида и фторида аммония	168
5. Получение синтетического фтористого кальция	169
Получение фтористого кальция из кремнефторидов щелочных металлов	169
Получение фтористого кальция из кремнефтористоводородной кислоты	170
Получение фтористого кальция из фторидов аммония	172
6. Получение фтористого водорода и плавиковой кислоты	173
Свойства, применение	173
Получение плавиковой кислоты и безводного фтористого водорода из плавикового шпата	173
Получение фтористого водорода из кремнефторсодержащих соединений	178
7. Очистка фтористого водорода от различных примесей	193
Глава 7 Действие фтора на растительный и животный мир	198
1. Действие фтора на растения	199
2. Действие фтора на животных	201
3. Действие фтора на человека	203
Заключение	207
Список литературы	208

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Таблица 2.1 (на стр. 27) должна иметь следующий вид:

Таблица 2.1
Значения коэффициентов *A* и *B* в уравнении (2.9)

Концентрация HF, %	P_{HF}		P_{H_2O}	
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>A</i>	<i>B</i>
10	8,043	2610	8,794	2225
20	8,496	2605	8,742	2235
30	8,632	2500	8,661	2247
50	8,324	2120	8,613	2386
70	8,134	1830	—	—

Стр.	Столбец	Напечатано	Следует читать
131	7-я ст.	комплекс U (VI)	комплекс U (IV)
157	ф-ла (6.3)	$(NH_4)SiF_6 + 4NH_4OH =$ $= 6NH_4F + SiO_2 \cdot H_2O.$	$(NH_4)_2SiF_6 + 4NH_4OH =$ $= 6NH_4F + SiO_2 \cdot 2H_2O.$

Николай Петрович Галкин,
Валентин Алексеевич Зайцев,
Михаил Борисович Серегин

УЛАВЛИВАНИЕ И ПЕРЕРАБОТКА ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ

Редактор Г. М. Пчелинцева
Художественный редактор А. Т. Кирьянов
Переплет художника В. Ф. Громова
Технический редактор Н. А. Власова
Корректор Е. Д. Рагулина

Сдано в набор 4/IV-1975 г. Подписано к печати 22/VIII-1975 г
Т-15711 Формат 84×108/32 Бумага типографская № 2
Усл. печ. л. 12,6 Уч. изд. л. 13,36
Тираж 1260 экз. Цена 1 р. 50 к. Зак. изд. 70116 Зак. тип. 196

Атомиздат, 103031, Москва, К 31, ул. Жданова, 5

Московская типография № 10 Союзполиграфпрома
при Государственном комитете Совета Министров СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
Москва, М-114, Шлюзовая наб., 10